

Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono y nanohilos de silicio: Aplicaciones tecnológicas.

Memoria presentada para optar al Título de Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid.



Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma de Madrid

Presentada por

Teresa Campo Perfecto

Directores:

Carmen Morant Zacarés y Eduardo Elizalde Pérez-Grueso

Departamento de Física Aplicada. Universidad Autónoma de Madrid

Tutora:

Isabel Cuadrado Sánchez

Departamento de Química Inorgánica. Universidad Autónoma de Madrid

Trabajo de investigación realizado en el Departamento de Física Aplicada. Grupo LRN:
Materiales nanoestructurados y aplicaciones.
Universidad Autónoma de Madrid

A mis padres, por haberme dado ánimos siempre.

A Pedro, por haber sido fuerte por mí cuando lo necesité.

En primer lugar quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a las dos personas que han dirigido esta tesis: la Dra. Carmen Morant y el Dr. Eduardo Elizalde. Sin su constante ayuda, paciencia y apoyo, este trabajo no habría sido posible. Me han sabido escuchar y han conseguido que me sintiese como en casa. Gracias por confiar en mí (una química!) y por la oportunidad de disfrutar de esta experiencia investigadora en vuestra compañía.

Quiero agradecer también por el entusiasmo transmitido y por su apoyo, a mi tutora la Dra. Isabel Cuadrado.

Me gustaría agradecer también el apoyo económico obtenido a través de becas y contratos con la Fundación de la UAM, de las empresas MICROLAN S.A. y TORRASPAPEL S.A.

Gracias a todos los que han pasado por el laboratorio, desde los primeros hasta los últimos, ya fuese para charlar, o para trabajar. Gracias a toda la gente del Departamento y a todos los que se han cruzado en mi camino, gracias por las conversaciones fugaces y los ánimos, por los “bocata seminar”, por tener siempre una palabra amable y una sonrisa,...

Por supuesto, agradezco la acogida recibida en aquellos centros en los que he tenido la oportunidad de analizar mis muestras tales como el “Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI)” de la UAM y el “Centro de Microscopía Luis Bru” de la UCM. Gracias también a los Institutos del CSIC, por el empleo y la interpretación de la microscopía Raman.

No puedo olvidarme de los amigos “encontrados” en el transcurso de la carrera: Lucía, Araceli, Mónica, Carol, Tatiana y todos los demás, con todos ellos estudiar la licenciatura de química resultó apasionante.

Finalmente, gracias a mis familias, las tres.

Los amigos que llevan conmigo desde que nací y son como mis hermanos Mariana, Cristina, Delia, Irene, Ana, Laura, Anita, Pilar y a los que me han “adoptado” con el tiempo Miguel, Elena, Pablo, Paula, Paco, Esmeralda, Manuel, Bego, Iñaki, Marta y Peter.

Los que me quieren como a una hija, o una hermana Vicenta, Pedro e Irene, gracias por estar siempre siempre conmigo y ayudarme a superar cada paso del proceso con esa psicología tan especial. Por supuesto a Pedro, por aguantarme estoicamente las malas caras, los enfados, la desesperación y por compartir conmigo los triunfos y los sueños, gracias.

Los de sangre, mis padres M^a Jesús y Juan A. y mi hermana M^a Jesús, siempre han confiado en mí y me han obligado a creer que sería capaz de todo lo que me propusiese, gracias. Al resto de mi familia, abuelos, tíos, primos, sobrinos, gracias.

Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono y nanohilos de silicio: Aplicaciones tecnológicas

ÍNDICE

Parte I	7
1. Capítulo 1	7
INTRODUCCIÓN	7
1.1. <i>Objetivos del presente trabajo</i>	14
1.2. <i>Bibliografía</i>	17
2. Capítulo 2	23
Técnicas experimentales de preparación de muestras	23
2.1. <i>Chemical Vapor Deposition</i>	24
2.2. <i>Equipo electroquímico para la fabricación de membranas nanoporosas</i>	28
2.3. <i>Ion beam sputtering (IBS)</i>	32
3. Capítulo 3	37
Técnicas de caracterización	37
3.1. <i>Rayos X policristal</i>	37
3.1.1. <i>Incidencia rasante</i>	38
3.1.2. <i>Equipo de Rayos X con tratamiento térmico</i>	38
3.2. <i>Microscopía óptica</i>	38
3.3. <i>Microscopía electrónica</i>	39
3.3.1. <i>Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)</i>	39
3.3.2. <i>Microscopio electrónico de barrido con análisis acoplado (SEM-EDX)</i>	39
3.3.3. <i>Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-EDX)</i>	40
3.4. <i>Microscopía de fuerzas atómicas AFM</i>	40
3.5. <i>Espectroscopía de fotoemisión de Rayos X (XPS)</i>	40
3.5.1. <i>Espectrómetro XPS (Física Aplicada)</i>	40
3.6. <i>Espectrometría Rutherford de Retrodispersión de iones (RBS)</i>	41
3.7. <i>Analizador termogravimétrico TGA</i>	42
3.8. <i>Adsorción de nitrógeno tipo BET</i>	42
3.9. <i>Espectroscopía Raman Confocal</i>	43
3.9.1. <i>Microscopio Raman Confocal (2D)</i>	43
3.9.2. <i>Microscopio Raman Confocal (3D)</i>	43
3.10. <i>Estudio de Energías Libres Superficiales (ELS)</i>	43
3.11. <i>Bibliografía</i>	44
Parte II	46
4. Capítulo 4	46
Síntesis de nanotubos de carbono a partir de membranas de alúmina nanoporosas	46
4.1. <i>Síntesis de nanotubos de carbono, a partir de membranas de óxido de aluminio anódico depositadas sobre Si</i>	47
4.1.1. <i>Detalles experimentales</i>	47
4.1.2. <i>Resultados de las membranas obtenidas</i>	50
4.1.2.1. <i>Caracterización por Rayos X</i>	50

4.1.2.2.	Caracterización por microscopía electrónica de barrido y de fuerzas atómicas	51
4.1.3.	Resultados del proceso de síntesis de los nanotubos	52
4.2.	Síntesis de nanotubos de carbono a partir de membranas de óxido de aluminio anódico crecidas directamente sobre Si	55
4.2.1.	Detalles experimentales	56
4.2.2.	Resultados previos a la oxidación anódica	57
4.2.3.	Resultados de los tratamientos térmicos realizados sobre las deposiciones de aluminio	59
4.2.4.	Resultados del proceso de oxidación anódica	61
4.3.	Síntesis de una bimembrana Fe/Zr	62
4.3.1.	Detalles experimentales	64
4.3.2.	Resultados de las multi-membranas obtenidas	65
4.3.2.1.	Caracterización FESEM y FFT	65
4.3.2.2.	Caracterización Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	69
4.4.	Conclusiones	75
4.5.	Bibliografía	76
5.	Capítulo 5	79
	Síntesis de nanotubos de carbono con catalizadores de cobalto y molibdeno	79
5.1.	Detalles experimentales	80
5.2.	Resultados	83
5.2.1.	Caracterización por FESEM y HRTEM	83
5.2.2.	Caracterización por termogravimetría (TGA) y adsorción de nitrógeno tipo BET	85
5.2.3.	Caracterización Raman	87
5.3.	Conclusiones	91
5.4.	Bibliografía	92
6.	Capítulo 6	95
	Síntesis preferencial de nanotubos de carbono en superficies de SiO₂ frente a TiN	95
6.1.	Detalles experimentales	96
6.1.1.	Preparación de sustratos micro y nanoestructurados	96
6.1.2.	Procedimiento CVD para la obtención de VA-SWNT	99
6.2.	Resultados	100
6.2.1.	Caracterización AFM de los sustratos y catalizadores depositados	101
6.2.2.	Caracterización XPS de los de los sustratos y catalizadores depositados	105
6.2.3.	Caracterización XPS: Perfiles de concentración de los sustratos y catalizadores depositados	108
6.2.4.	Caracterización por FESEM y SEM-EDX de los nanotubos obtenidos	110
6.2.5.	Caracterización por HRTEM y Raman de los nanotubos obtenidos	112
6.3.	Conclusiones	115
6.4.	Bibliografía	116
7.	Capítulo 7	119
	Síntesis preferencial de nanotubos de carbono en superficies de TiN frente a Si	119
7.1.	Estudio de Energías Libres Superficiales.	120
7.2.	Detalles experimentales	125

7.2.1.	<i>Deposición de TiN y bombardeo con iones de Ar.....</i>	125
7.2.2.	<i>Procedimiento CVD para la obtención de VA-SWNT</i>	126
7.3.	Resultados	127
7.3.1.	<i>Caracterización por microscopía óptica de los sustratos</i>	127
7.3.2.	<i>Caracterización por XPS y AFM de los sustratos catalizados</i>	128
7.3.3.	<i>Caracterización por FESEM y Raman de los nanotubos sintetizados</i>	131
7.4.	Conclusiones	135
7.5.	Bibliografía	136
Parte III.....		138
8.	Capítulo 8.....	138
	Aplicaciones de los nanotubos de carbono	138
8.1.	<i>Propiedades de emisión de campo de VA-SWNT</i>	138
8.2.	<i>Refuerzo de estructuras: cartón ondulado</i>	146
8.3.	<i>Deposición de nanotubos en sustratos transparentes y aislantes:</i>	152
	<i>Resultados preliminares.</i>	¡Error! Marcador no definido.
8.4.	Bibliografía	157
Parte IV		161
9.	Capítulo 9.....	161
	Síntesis mediante CVD de nanohilos de Si	161
9.1.	Procedimiento experimental	162
9.1.1.	<i>Procedimiento CVD para la obtención de nanohilos de silicio.....</i>	162
9.1.2.	<i>Catalizadores empleados y temperatura de crecimiento</i>	163
9.2.	Resultados	166
9.2.1.	<i>Morfología del sustrato.</i>	166
9.2.1.1.	<i>Defectos estructurales nativos.....</i>	167
9.2.1.2.	<i>Defectos estructurales inducidos.....</i>	168
9.2.2.	<i>Recubrimiento del sustrato.</i>	172
9.2.3.	<i>N Confinamiento espacial de nanohilos de silicio.</i>	174
9.2.4.	<i>Resultados de los nanohilos crecidos</i>	176
9.3.	Conclusiones	179
9.4.	Bibliografía	180
Parte V.....		183
10.	Capítulo 10.....	183
	Conclusiones generales.....	183

Parte I

1.Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los materiales nanoestructurados han despertado un gran interés debido a sus excepcionales propiedades potenciales, asociadas a sus dimensiones de escala nanométrica. Estos nanomateriales generan grandes expectativas en los campos de la medicina, la biología, la ingeniería y, por supuesto, la físico-química. Este tipo de materiales poseen características mecánicas, electrónicas, térmicas, químicas etc, que superan claramente a las de los mismos materiales en volumen. Este hecho ha provocado un enorme interés hacia su estudio y gracias a las técnicas de caracterización de alta resolución tales como: las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión y la microscopía de fuerzas atómicas, se pueden conocer más profundamente.

Actualmente se han descubierto múltiples estructuras de carbono y de otros elementos, de dimensiones nano y micrométricas, tales como las nanofibras, los nanohilos, los nanotubos, etc.

En concreto las primeras nanoestructuras de carbono que se descubrieron fueron los fullerenos [1], una molécula esférica formada por 60 átomos de carbono unidos por enlaces covalentes formando hexágonos y pentágonos. Poco tiempo después en 1991 Sumio Iijima encontró que las láminas de grafeno (aunque en ese momento se denominó grafito), pueden aparecer enrolladas de manera concéntrica sobre sí mismas, descubriendo así los nanotubos de carbono [2, 3], ya que estas estructuras tenían diámetros del orden de nanómetros y longitudes de entre varias micras y algunos centímetros [4, 5]. Estos nanotubos pueden estar formados por una única lámina de grafeno [6] enrollada sobre sí misma (nanotubos de pared simple) o por varias láminas (nanotubos de pared múltiple). Los extremos de los nanotubos pueden estar abiertos o cerrados mediante una estructura análoga a la mitad de un fullereno. Actualmente se está desarrollando gran cantidad de investigación entorno a las láminas de grafeno, en gran parte gracias a su “popularización” debido al Premio Nobel de Física del año 2010.

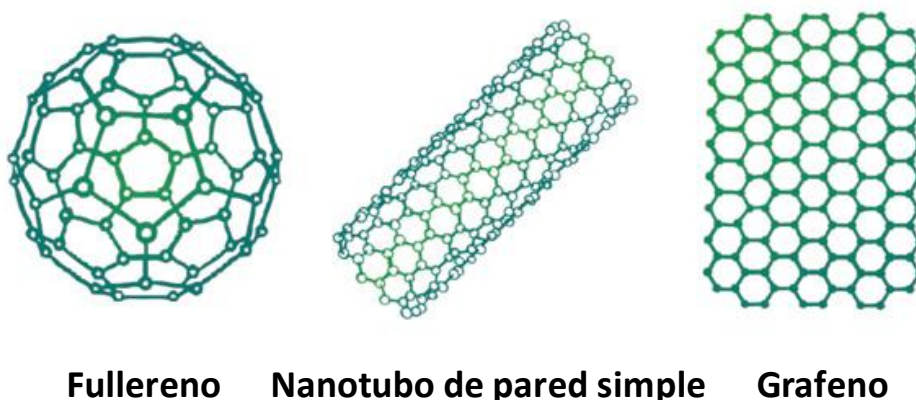


Figura 1. Imágenes de un fullereno, un nanotubo de pared simple y una lámina de grafeno.

Este tipo de materiales poseen excepcionales propiedades gracias a las cuales se pueden emplear como emisores de electrones [7], para almacenamiento de gases [8], almacenamiento de energía [9], como sensores de gases [10], en baterías de ión litio [11, 12], para pinturas conductoras [13], nanodispositivos electrónicos [14], etc. Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono: módulo de Young del orden de 1 TPa y una resistencia a la tracción en torno a los 50 GPa [15] resultan muy interesantes para el diseño de nuevos materiales, cuya matriz contenga nanotubos para así reforzar la estructura final del compuesto [12, 16].

Además, los nanotubos de carbono poseen propiedades eléctricas [15] muy interesantes. En concreto se pueden comportar como materiales metálicos, o por el contrario como semiconductores. Este comportamiento depende de la forma en que la lámina de grafeno se enrolla al formar el nanotubo [17]; las diferentes formas se presentan a continuación en la Figura 2. Gracias a su conductividad eléctrica, se pueden emplear los nanotubos para fabricar pinturas conductoras y como recubrimiento de otros polímeros, que de otra manera se comportarían como aislantes [18].

Estructura tipo “zig-zag” comportamiento metálico-semiconductor



Estructura tipo “armchair” comportamiento metálico



Estructura quiral comportamiento semiconductor



Figura 2. Esquema descriptivo de las diferentes disposiciones existentes en los nanotubos de carbono.

Tanto las propiedades mecánicas como las eléctricas son mejores en los nanotubos de pared simple que en los de pared múltiple, debido entre otros factores a la disminución del diámetro. Además, el empaquetamiento de los nanotubos en forma de agregados supone un problema a la hora de introducirlos en los diferentes materiales, para así compartir sus excelentes características [16].

Existen diversas técnicas de síntesis de nanotubos de carbono tales como la ablación láser [19, 20], el método de descarga eléctrica [2, 19, 20] y la deposición química en fase vapor, del inglés “Chemical Vapor Deposition” (CVD) [19, 21]. Nuestro grupo de investigación ha realizado síntesis de nanotubos de carbono a partir de la técnica CVD (descrita detalladamente en el capítulo 2 apartado 2.1). Ésta técnica permite crecer nanotubos de carbono de pared simple y de alta pureza, sobre cualquier tipo de superficie capaz de soportar la temperatura de trabajo. Por el contrario, con las técnicas de ablación láser y el método de descarga eléctrica, los nanotubos obtenidos son de pared múltiple y aparecen formando agregados [3] unidos por carbono amorfo. Esto obliga a realizar una purificación de los nanotubos, para obtener sus mejores características.

Como se ha sugerido anteriormente, también es posible emplear los nanotubos de carbono como emisores de electrones, aplicables a las nuevas tecnologías. Para ello es imprescindible el diseño y fabricación de dispositivos donde los SWNT se dispongan de manera ordenada y en los sustratos adecuados [22-25].

La síntesis de nanotubos de carbono mediante la técnica CVD, se puede desarrollar según dos tipos de crecimiento, dependiendo de dónde se encuentre la partícula catalítica a lo largo del proceso de crecimiento: crecimiento desde la punta o

crecimiento desde la base (Figuras 3 y 4) [26]. En ambos tipos de crecimiento se produce la difusión del carbono en masa. Esto indica que los átomos de carbono que provienen de la ruptura de enlaces carbono-hidrógeno del precursor, se difunden sobre la partícula metálica hasta alcanzar su saturación. Esta nanopartícula puede permanecer en estado sólido o líquido en forma de nanogota. Cuando la nanopartícula está saturada de átomos de carbono, el nanotubo comienza a crecer, así la nanopartícula puede seguir aceptando átomos de carbono de forma continua. Este modelo de crecimiento se denomina vapor- líquido-sólido (VLS) e indica que el átomo de carbono se encuentra en estado vapor, la nanopartícula catalítica en estado líquido y finalmente el nanotubo de carbono en estado sólido. Este modelo fue adoptado por Saito [27] para el crecimiento de nanotubos de carbono, aunque lo propuso inicialmente Wagner para explicar el crecimiento de hilos de silicio y germanio [28].

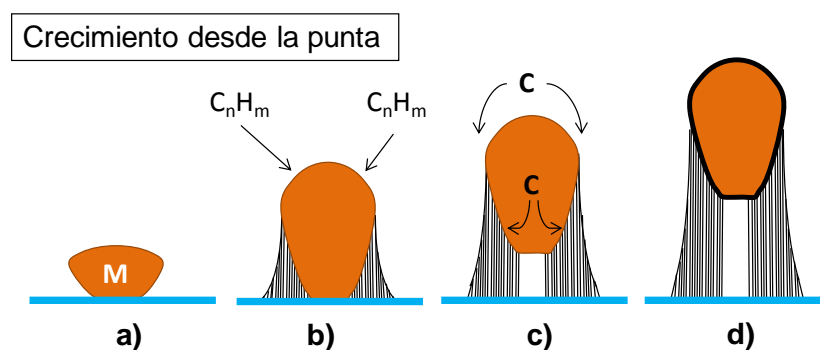


Figura 3. Esquema del crecimiento de un nanotubo desde la punta a) nanopartícula metálica, b) difusión del carbono en la nanopartícula, c) crecimiento del nanotubo y d) nanopartícula metálica envenenada.

En el crecimiento desde la punta (Figura 3), la partícula catalítica comienza en la superficie del sustrato, pero a medida que va creciendo el nanotubo, la nanopartícula asciende con él, manteniéndose siempre en la punta final del nanotubo y provocando desde allí el crecimiento de éste.

Crecimiento desde la base

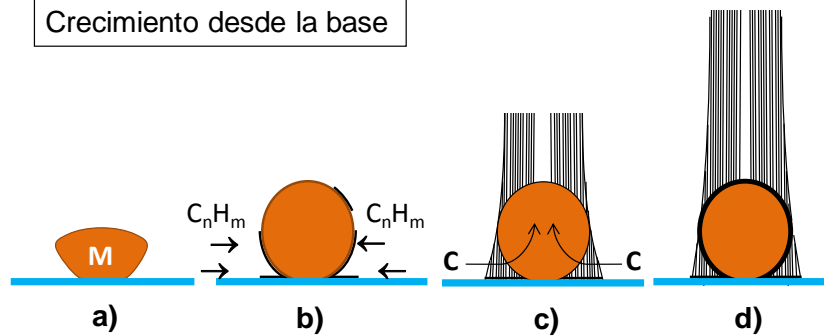


Figura 4. Esquema del crecimiento de un nanotubo desde la base a) nanopartícula metálica, b) difusión del carbono en la nanopartícula, c) crecimiento del nanotubo desde la base y d) nanopartícula metálica envenenada.

En el crecimiento desde la base (Figura 4) la nanopartícula metálica permanece anclada a la superficie del sustrato de manera continua, y el nanotubo va creciendo desde ella, así la nanopartícula siempre forma parte de la base del nanotubo.

En ambos tipos de crecimiento la síntesis del nanotubo deja de producirse cuando ocurre el envenenamiento del catalizador. Esto ocurre cuando la nanopartícula catalítica está completamente cubierta por carbono amorfo, no permitiendo que más átomos de carbono se difundan sobre la partícula para generar el nanotubo.

Existe un gran número de publicaciones y patentes acerca de los diferentes métodos de síntesis de nanotubos de carbono, pero aún no se ha conseguido discriminar cómo sintetizar nanotubos con una quiralidad específica, es decir, elegir el comportamiento eléctrico que se quiere de los nanotubos y sintetizarlos con esa estructura. Sin embargo, sí se conoce como llevar a gran escala la producción de nanotubos de carbono [12, 21 y 29], gracias al método del catalizador flotante, aunque estos métodos, generan nanotubos de pared múltiple, siendo imprescindible en nuestro caso que sean de pared simple y de alta pureza, para obtener de ellos sus mejores propiedades.

Existen también otras nanoestructuras con base silicio, más concretamente los nanohilos de silicio, que atraen gran interés por sus potenciales aplicaciones en células solares

[30], baterías de ión litio [31] y dispositivos ópticos a escala nanométrica [32]. Estos materiales se pueden emplear conjuntamente con los nanotubos de carbono en nanotecnología para complementar sus características [33].

El empleo de materiales nanoestructurados basados en silicio, para la mejora de las características de dispositivos a gran escala, se presenta como una propuesta muy interesante. El silicio es el elemento más comunmente utilizado en todos los sistemas electrónicos. Actualmente, las baterías de ión litio se emplean en numerosos aparatos tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles, e incluso equipos médicos portátiles. Estos sistemas de almacenamiento de energía presentan gran capacidad en un pequeño espacio, además de su peso reducido, pero estos sistemas sufren una rápida degradación. Dentro de la batería, para facilitar el anclaje de los iones litio en los electrodos se podrían emplear nanohilos de silicio, son materiales de muy pequeñas dimensiones pero con gran cantidad de superficie específica. Estos nanohilos son además elásticos, pudiendo permitir así los procesos de carga y descarga de este tipo de baterías.

Como ya hemos indicado, el método de crecimiento VLS descrito previamente para los nanotubos de carbono fue adoptado por Saito [27] para el crecimiento de los mismos, pero inicialmente se propuso para el crecimiento de hilos de silicio. Este método se adaptó por Lieber [34] para explicar el crecimiento de nanohilos de silicio. En éste modelo el silicio se encuentra en estado vapor, la nanopartícula catalítica en estado líquido y finalmente el nanohilo de silicio en estado sólido. Hay que añadir sin embargo, que a medida que se está produciendo el crecimiento del nanohilo, en torno a él va apareciendo una capa oxidada de silicio. Esta capa superficial de óxido evita que el resto del silicio metálico del nanohilo se oxide.

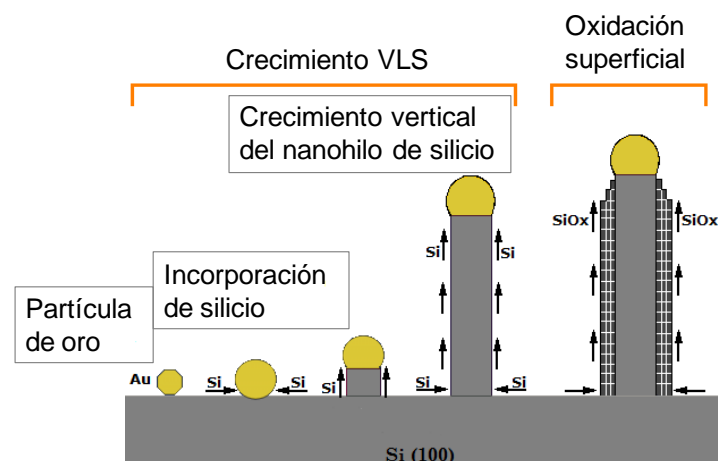


Figura 5. Modelo de crecimiento VLS de los nanohilos de silicio.

1.1. *Objetivos del presente trabajo*

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de nanotubos de carbono verticalmente alineados y espacialmente confinados en las regiones previamente diseñadas. Los métodos que se han usado en otros trabajos [35-39] para la síntesis de nanotubos de carbono verticalmente alineados y espacialmente confinados, conllevan la deposición del catalizador en zonas concretas previamente seleccionadas. Esta deposición se realiza mediante “sputtering” con Ar^+ a través de máscaras fotoresistentes [19]; así los nanotubos crecen exclusivamente en las regiones donde se encuentra el catalizador. Estas deposiciones específicas del catalizador requieren varios procesos complejos, antes del propio proceso de síntesis.

En este trabajo hemos empleado dos métodos diferentes pero mucho más simples, para la deposición de los catalizadores en las regiones previamente escogidas. El primer método consiste en una deposición mediante “sputtering” a través de máscaras nanoporosas de óxido de aluminio. El trabajo desarrollado en este sentido, así como los diversos métodos de deposición de las máscaras sobre los sustratos, se presentan en el capítulo 4. Este capítulo incluye además la formación de bimembranas metálicas como

refuerzo mecánico de las membranas nanoporosas de óxido de aluminio, también con el fin de emplearlas para la síntesis de nanotubos de carbono.

Por otra parte, el segundo método de deposición selectiva de los catalizadores sobre los sustratos que hemos empleado, es el método de inmersión (del inglés “dip coating”) de la muestra en una disolución que contenga a los catalizadores. Este es un procedimiento mucho más sencillo y económico [40 y 41], por lo tanto fácilmente escalable a nivel industrial. Este procedimiento consiste en la inmersión del sustrato en la disolución, que contiene un precursor del catalizador. Posteriormente se somete el sustrato a un tratamiento térmico con el fin de favorecer la deposición en forma de nanogotas del metal y eliminar así la parte líquida de la disolución. Este ha sido el procedimiento escogido en los capítulos 5, 6 y 7 para catalizar las muestras. Sin embargo, aunque la muestra esté compuesta de diferentes regiones, la inmersión de ésta en la disolución es completa, por lo tanto empleamos las diferencias de energías libres superficiales entre las distintas regiones para favorecer el desplazamiento del catalizador a las regiones escogidas.

Es importante destacar que para que sea posible medir las propiedades emisoras de los nanotubos es necesario polarizarlos, por ejemplo sintetizándolos sobre un material conductor; nosotros hemos escogido el TiN, que además se adhiere perfectamente al sustrato de silicio, material que hemos usado como sustrato en todos los casos. El silicio, es un material semiconductor y por lo tanto poco idóneo para su uso en la emisión de campo de los nanotubos. Debido a sus propiedades como conductor eléctrico, el TiN parece favorecer la calidad de los nanotubos de carbono crecidos (menor diámetro y mayor densidad en comparación con los crecidos sobre sustratos de silicio) según se describe en los capítulos 6 y 7.

En dichos capítulos se detalla también la obtención de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) y de alta calidad mediante la técnica CVD. Además en esos apartados se consiguió el crecimiento selectivo de nanotubos de carbono, espacialmente confinados en las regiones seleccionadas. Así pues, este tipo de crecimiento se podría aplicar fácilmente en nuevos dispositivos.

Como ya hemos dicho el objetivo de éste trabajo es desarrollar un método simple para la obtención selectiva de SWNT, empleando la catálisis por “dip coating” y el crecimiento por CVD. Asimismo, realizar sobre superficies micro y nanoestructuradas medidas de emisión de campo de los SWNT crecidos. Estas medidas se realizaron mediante un dispositivo diseñado en el laboratorio, que recoge la emisión electrónica de los nanotubos, en función del área recubierta por ellos. En el capítulo 8 se describe detalladamente el sistema y los resultados obtenidos. Este capítulo comprende además otras dos aplicaciones de los materiales con base carbono tales como las nanofibras de carbono y los nanotubos de pared múltiple. Estas aplicaciones se han estudiado en colaboración directa con empresas. Uno de estos estudios ha dado lugar a una patente y el otro continúa siendo estudiado.

El segundo objetivo de este trabajo ha sido la síntesis de nanohilos de silicio en diferentes estructuras y de manera ordenada. Se ha empleado el mismo sistema CVD utilizado en la síntesis de nanotubos de carbono. Los gases empleados para el crecimiento de nanohilos de silicio han sido hidrógeno y argón, tal y como se indica detalladamente en el capítulo 9. Un factor destacable de todas las síntesis realizadas es que la fuente de silicio para el crecimiento es el propio sustrato empleado, por ello no han sido necesarias fuentes adicionales.

1.2. Bibliografía

- 1.- H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. "*C60: Buckminsterfullerene*". Nature 318. 162-163. **1985**.
- 2.- S. Iijima. "*Helical microtubules of graphitic carbon*". Nature 354. 56-58. **1991**.
- 3.- Iijima, S., Ichihashi, T. "*Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*". Nature 363. 603-605. **1993**.
- 4.- Zhu, H.W., Xu, C.L., Wu, D.H., Wei, B.Q., Vajtai, R., Ajayan, P.M. "*Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands*". Science 296, 5569, 3. 884-886. **2002**.
- 5.- L. X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhadow, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu & Y. T. Zhu. "*Ultralong single-wall carbon nanotubes*". Nature Materials 3. 673-676. **2004**.
- 6.- K. S. Novoselov et al. "*Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*". Science 306, 666. **2004**.
- 7.- F.Giubileo et al. "*Field emission properties of as-grown multiwalled carbon nanotube films*". Carbon 50; 163-169. **2012**.
- 8.- Wang, F; Zhao, JB; Gong, JM; Wen, LL; Zhou, L; Li, DF. "*New multifunctional Porous Materials Based on Inorganic-Organic Hybrid Single-Walled Carbon Nanotubes: Gas Storage and High-Sensitive Detection of Pesticides*". CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL 18; 37, 11804-11810. **2012**.
- 9.- Futaba, D.N., Hata, K., Yamada, T., Hiraoka, T., Hayamizu, Y., Kakudate, Y., et al. "*Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes*". Nat. Mater. 5:987-994. **2006**.
- 10.- Liu, FL; Xiao, P; Fang, HL; Dai, HF; Qiao, L; Zhang, YH. "*Single-walled carbon nanotube-based biosensors for the detection of volatile organic compounds of lung cancer*". PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES 44; 2, 367-372. **2011**.
- 11.- Yi Ruei Jhan; Jenq Gong Duh. "*Synthesis of entanglement structure in nanosized Li 4Ti 5O 12/multi-walled carbon nanotubes composite anode material for Li-ion*".

batteries by ball-milling-assisted solid-state reaction". Journal of Power Sources 198. 294-7. **2012**.

12.- Morinobu Endo, Takuaya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones y Milred S. Dresselhaus. "*Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century*". Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362, 2223–2238. **2004**.

13.- Okahara, M; Ishijima, Z; Shirahige, M. "*Development of conductive and anticorrosive paint dispersed with carbon particles for metal separators of PEFC*". Progress in Powder Metallurgy. 534-536; 1433-1436. **2007**.

14.- Scarselli, M; Castrucci, P; De Crescenzi, M. "*Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes*". JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER 24. 31. **2012**.

15.- A. Jorio, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. "*Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*", Springer, Berlin. **2007**.

16.- J. N. Coleman, U. Khan y Y.K..Gun'ko. "*Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes*". Adv.Mater. 18, 6; 689. **2006**.

17.- N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama "*New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules*". Physical Review Letters 68.1579-1581. **1992**.

18.- Li, Z., Kandel, H.R., Dervishi, E., Saini, V., Biris, A.S., Biris, A.R., et al., "*Does the wall number of carbon nanotubes matter as conductive transparent material?*". Appl. Phys. Lett. 91:53115-53118. **2007**.

19.- M.J. O'Connell. "*Carbon Nanotubes. Properties and Applications*". Ed. Taylor and Francis. Boca Ratón, Florida. **2006**.

20.- Peter J.F. Harris. "*Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes*". Carbon 45 229–239. **2007**.

21.- Mukul Kumar and Yoshinori Ando. "*Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production*". Journal of Nanoscience and Nanotechnology 10, 3739–3758. **2010**.

- 22.-** J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell, C.F. Quate, H.J. Dai. “*Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers*”. Nature 395, 878-881. **1998**.
- 23.-** S.M. Huang, L.M. Dai, A.W.H. Mau. “*Controlled fabrication of large-scale aligned carbon nanofiber/nanotube patterns by photolithography*”. Adv. Mater. 14, 1140-1143. **2002**.
- 24.-** A. Javey, H.J. Dai. “*Regular arrays of 2 nm metal nanoparticles for deterministic synthesis of nanomaterials*”. J. Am. Chem. Soc. 127, 11942-11943. **2005**.
- 25.-** M.S. He, X. Ling, J. Zhang, Z.F. Liu, “*Surfactant-resisted assembly of Fe-containing nanoparticles for site-specific growth of SWNTs on Si surface*”. J. Phys. Chem. B 109, 10946-10951. **2005**.
- 26.-** Mukul Kumar. “*Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism*”. Japan Edited by Siva Yellampalli, ISBN 978-953-307-497-9. **2011**.
- 27.-** Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi. “*Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source*”. Chemical Physics Letters. 236, 419. **1995**.
- 28.-** R.S. Wagner, C. Doherty, W. Ellis “*Vapor-Liquid-solid mechanism of crystal growth*”. Journal of Metals. 16, 761. **1964**.
- 29.-** J.M. Gómez de Salazar, M.I. Barrena, C. Merino, O. Plaete, G. Morales. “*Preparación y estudio de materiales compuestos nanofibras de carbono/Poliéster laminados con fibra de vidrio*”. Anales de la Mecánica de Fractura, Vol 1. **2007**
- 30.-** Najjar, A; Charrier, J; Pirasteh, P; Sougrat, R. “*Ultra-low reflection porous silicon nanowires for solar cell applications*”. OPTICS EXPRESS 20, 15; 16861-16870. **2012**.
- 31.-** Laik, B; Ung, D; Caillard, A; Cojocar, CS; Pribat, D; Pereira-Ramos, JP. “*An electrochemical and structural investigation of silicon nanowires as negative electrode for Li-ion batteries*”. JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY 14, 10; 1835-1839. **2010**.
- 32.-** Wan, YT; Sha, JA; Chen, B; Fang, YJ; Wang, ZL; Wang, YW. “*Nanodevices Based on Silicon Nanowires*”. RECENT PATENTS ON NANOTECHNOLOGY 3, 1; 1-9. **2009**.

- 33.-** Xianglong Li, Jeong-Hyun Cho, Nan Li, Yingying Zhang, Darrick Williams, Shadi A. Dayeh, S. T. Picraux. “Carbon Nanotube-Enhanced Growth of Silicon Nanowires as an Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries”. ADVANCED ENERGY MATERIALS 2, 1; 87-93. **2012**.
- 34.-** C. M. Lieber, “One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics & applications”. Solid State Communications, vol. 107, pp. 607-616, **1998**.
- 35.-** S.S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H.J. Dai. “Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties”. Science 283, 512-514. **1999**.
- 36.-** K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima. “Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes”. Science 306, 1362-1364. **2004**.
- 37.-** G.F. Zhong, T. Iwasaki, J. Robertson, H. Kawarada. “Growth kinetics of 0.5 cm vertically aligned single-walled carbon nanotubes”. J. Phys. Chem. B 111, 1907-1910. **2007**.
- 38.-** A. Kawabata, S. Sato, H. Shioya, T. Iwai, M. Nihei, D. Kondo, Y. Awano. “Direction-controlled growth of carbon nanotubes”. Jpn. J. Appl. Phys. 47, 1975-1977. **2008**.
- 39.-** K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, D.G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, D. Pribat. “Uniform patterned growth of CNTs without surface carbon”. Appl. Phys. Lett. 79, 1534-1536. **2001**.
- 40.-** Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama. “Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates”. Chem. Phys. Lett. 377, 49-54. **2003**.
- 41.-** R. Xiang, E. Einarsson, H. Okabe, S. Chiashi, J. Shiomi, S. Maruyama. “Patterned growth of high-quality single-walled carbon nanotubes from dip-coated catalyst”. Jpn. J. Appl. Phys. 49, 02BA03-1 -3. **2010**.

2.Capítulo 2

Técnicas experimentales de preparación de muestras

En este capítulo se describirán las técnicas experimentales de preparación de las muestras estudiadas a lo largo de la tesis. Entre las muchas técnicas empleadas para la síntesis de nanotubos de carbono, que ya han sido mencionadas en la introducción, se ha escogido la técnica “Chemical Vapor Deposition” (CVD). Se describirán además otras técnicas necesarias para la mejora y optimización de los procesos de síntesis, tales como la oxidación anódica de aluminio y la deposición de láminas delgadas de distintos materiales mediante haz de iones de baja energía.

2.1. *Chemical Vapor Deposition*

El sistema empleado para las síntesis tanto de nanotubos de carbono como de nanohilos de silicio, ha sido desarrollado en nuestro laboratorio específicamente para este fin. Este sistema está formado principalmente por dos equipos:

- Un horno tubular (Carbolite) en disposición horizontal, cuyo controlador de temperaturas permite modificar tanto la velocidad de calentamiento, como la de enfriamiento de los sustratos, con una precisión de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Además permite realizar rampas de calentamiento sucesivas y escoger el tiempo de permanencia a temperatura constante. Dentro de este horno se coloca un reactor de cuarzo cilíndrico con un diámetro interno de 25 mm y una longitud de 1 m. Para facilitar la introducción de los sustratos dentro del reactor, estos se sitúan en el interior de una barquilla (de cuarzo o cerámica) que se desplaza hacia el centro del reactor. Éste queda sellado por ambos extremos mediante unas tapas de acero inoxidable, formadas por tres piezas cada una. Estas tapas se diseñaron específicamente para permitir la entrada y salida de gases del reactor. El horno tubular con todos sus componentes se muestra a continuación en la Figura 6.

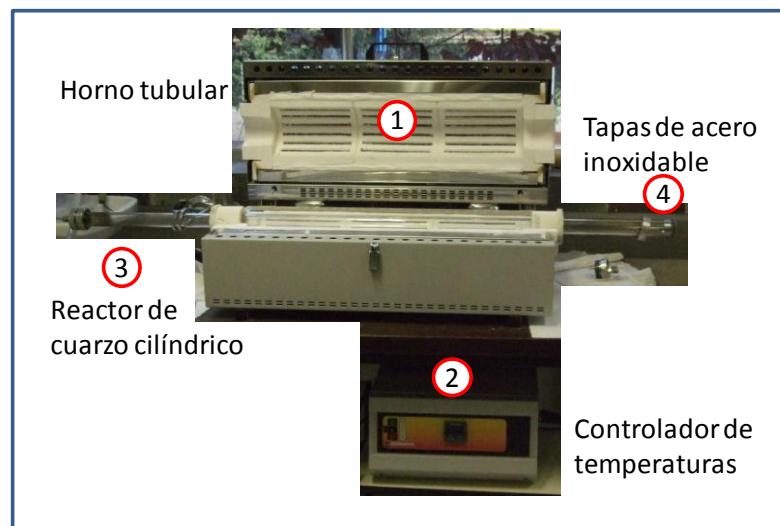


Figura 6. Horno tubular.

- Un sistema de control de gases (Iberfluid) que utiliza válvulas electrónicas calibradas independientemente para cada gas (Ar , H_2 , C_2H_4 y N_2 de alta calidad 99.9999%). Este sistema se controla mediante un ordenador y con él se puede regular el porcentaje, el tiempo y el momento exacto de apertura de cada uno de los gases. Dichas válvulas están situadas conjuntamente en un cuadro donde se conectan a los conductos de abastecimiento de gases. Por motivos de seguridad, además de las válvulas electrónicas, el sistema consta también de unas válvulas manuales (Figura 7).

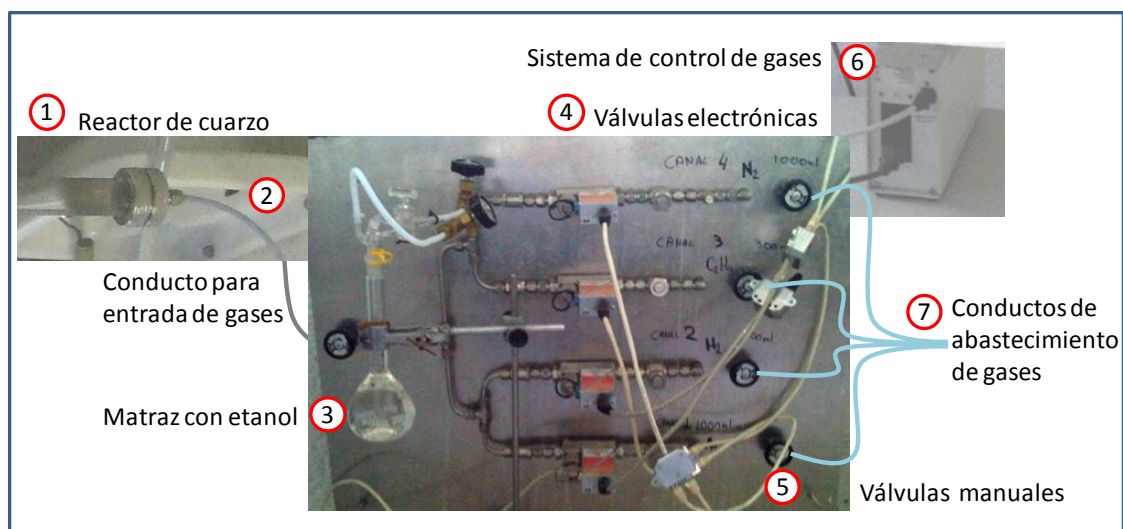


Figura 7. Sistema de control de gases.

Para poder emplear este sistema en cualquiera de las síntesis programadas es imprescindible sincronizar el calentamiento del horno con la apertura de los gases. Para ello se diseña cada experimento previamente, teniendo en cuenta las etapas de la síntesis y el tiempo necesario para cada una. Como ejemplo, la síntesis de nanotubos consta de cuatro etapas: calentamiento, activación del catalizador, crecimiento de nanotubos y enfriamiento (Figura 8). Para la sincronización se ponen en marcha simultáneamente tanto el calentamiento del horno, como el programa de apertura de gases.

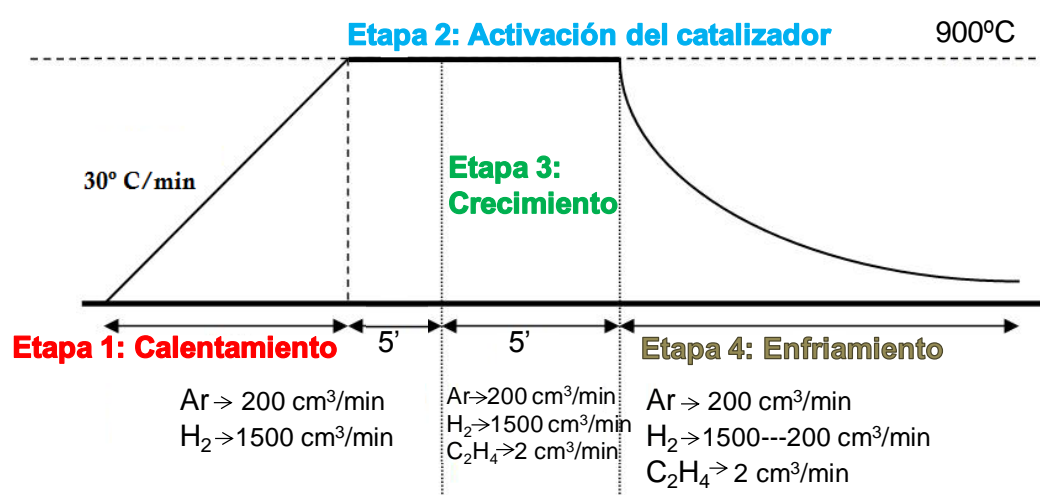


Figura 8. Un ejemplo de síntesis de nanotubos.

Según se puede observar en el ejemplo de la Figura 8, se emplean diferentes gases, donde cada uno cumple una función dentro de la síntesis. Es imprescindible para la síntesis de nanotubos de carbono el uso de un material como fuente de carbono.

En nuestro caso, se han empleado gas etileno o etanol burbujeado con nitrógeno.

Dentro de este sistema de síntesis se han utilizado diferentes tipos de catalizadores y tiempos de reacción.

Además mediante este mismo sistema y variando únicamente algunos parámetros, también se han realizado las síntesis de nanohilos de Silicio.

Para completar el equipo de síntesis CVD, se le puede acoplar una bomba rotatoria de vacío previo para poder realizar síntesis en vacío.

Finalmente, para confirmar la estanqueidad del equipo CVD y evitar cualquier fuga de gases, se instaló un detector de etileno e hidrógeno (International Sensor Technology), acoplado a una alarma y capaz de detectar trazas de hasta 500 ppm (Figura 9).



Figura 9. Alarma con detector de etileno e hidrógeno

A lo largo de todo el tiempo de trabajo con este equipo se han realizado varios estudios de optimización de recursos; e.d. se han realizado estudios programando distintas rampas de temperaturas frente a diversos intervalos de tiempo, para la puesta a punto del equipo. Además, cuando trabajamos con catalizadores en disolución se realizaron estudios de concentraciones de los mismos, con el fin de obtener mayores rendimientos en el crecimiento, averiguando así la concentración adecuada y óptima para las síntesis.

Una vez fijados la temperatura y el flujo de N_2 -EtOH (e.d. a la fuente de carbono necesaria para la síntesis de nanotubos) adecuados, se ha optimizado el tiempo de exposición de las muestras.

2.2. *Equipo electroquímico para la fabricación de membranas nanoporosas*

Actualmente está bien desarrollado el proceso de oxidación anódica de aluminio para la fabricación de membranas nanoporosas (Anodic Aluminium Oxide, AAO). Existen varios autores que han llevado a cabo este procedimiento experimental en diversas condiciones [Yanagishita 2005],[Pirota 2004] [Manuel Hernández]. En esta memoria el proceso de oxidación anódica utilizado da lugar a membranas de alúmina de 10 μm de espesor, con estructura de poros hexagonal, donde la distancia entre ellos es de 100 nm y el diámetro medio es de 60 nm, lo cual corresponde a una densidad de poros de aproximadamente 10^{10} poros/cm².

Para poder realizar este proceso electroquímico, se ha diseñado y desarrollado en nuestro laboratorio un sistema que consta de:

- Una fente de alimentación (Keithley) que aplica un voltaje constante a las celdas electrolíticas para provocar la oxidación anódica del disco de aluminio. Esta fuente puede funcionar manualmento o de manera automática si se conecta a un ordenador. En este último caso, se empleó un programa para la automatización de la curva I-V; diseñado mediante la aplicación LabView.
- Una segunda fuente de alimentación, que activa dos motores unidos a unos agitadores de vidrio, para mantener la concentración de la disolución electrolítica homogénea.
- Un equipo enfriador (Haake), este sistema mantiene a la temperatura de consigna un líquido refrigerante; además le hace circular por unos conductos

hasta llegar a una plancha conductora de cobre. Esta plancha mantiene dos celdas electrolíticas a la temperatura de consigna durante todo el proceso de anodizado.

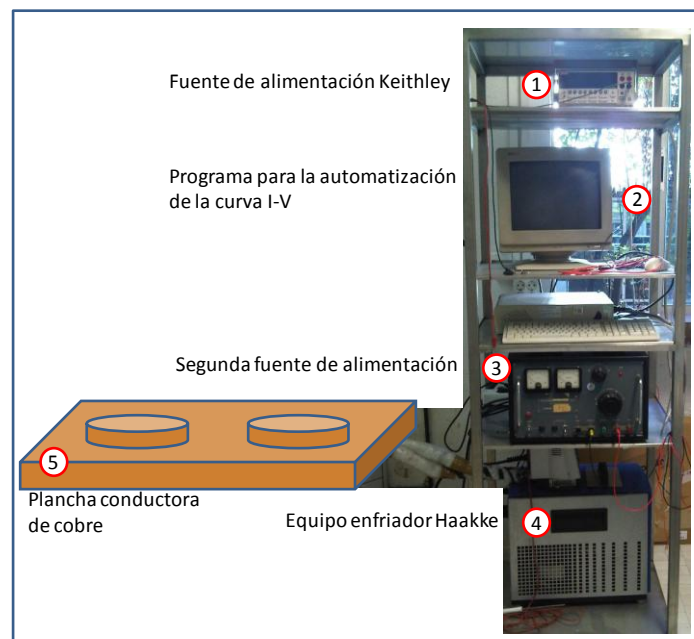


Figura 10. Sistema electroquímico.

Como se puede observar en la Figura 10, la plancha conductora tiene dos posiciones donde colocar las celdas electrolíticas, además dichas celdas y los motores van por duplicado, puesto que se ha diseñado el sistema para poder realizar dos membranas de alúmina simultáneamente.

Se diseñaron dos celdas electrolíticas específicamente para esta oxidación anódica, teniendo en cuenta tanto el diámetro de los discos de aluminio empleados, como el material a oxidar (Aluminio). Cada celda consta de cinco partes (Figura 11):

- Tapa con motor y agitador de vidrio.
- Rejilla de platino.
- Soporte para el disco de aluminio y recipiente para la disolución electrolítica.
- O-Ring, para asegurar la estanqueidad de la celda.
- Base de cobre.

El disco de aluminio se inserta entre el o-ring y la base de cobre.



Figura 11. Celdas electrolíticas.

Para realizar este proceso se emplean como sustratos discos de aluminio policristalinos (Goodfellow) de 0.50 mm de espesor, con una pureza de 99.999% y cuyo diámetro es de 25 mm.

El primer paso de la oxidación anódica consiste en una limpieza de los restos orgánicos del disco de aluminio, mediante una mezcla ácida en proporciones 1:10:20:69 v/v de ácido fluorhídrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico. El disco de aluminio sumergido en la mezcla ácida, se calienta en atmósfera de nitrógeno durante tres horas a 400°C, para eliminar tanto las impurezas orgánicas, como posibles deformaciones mecánicas. Posteriormente se lleva a cabo un electropulido de este disco de aluminio, mediante una disolución de ácido perclórico y etanol, en proporciones 1:4 v/v a una temperatura de 2°C, para conseguir una superficie completamente regular. A continuación, se realiza la primera oxidación anódica durante 24 horas aplicando un potencial constante de 40 V, en una celda de potencial donde se encuentra el disco de aluminio cubierto por una disolución de ácido oxálico (0.3 M), a una temperatura de -2.50°C. En esta primera

anodización se produce un crecimiento completamente irregular de la estructura hexagonal nanoporosa esperada, por ello el siguiente paso consiste en eliminar esta estructura irregular, mediante el ataque químico con una mezcla de ácido crómico y ácido fosfórico, en proporciones 1:4 v/v. El ataque se lleva a cabo durante 4 horas y a una temperatura de 50°C. Tras este ataque, la zona previamente anodizada del disco de aluminio ha quedado delimitada y organizada, para poder en el transcurso de la segunda anodización un crecimiento regular. Se efectúa a continuación la segunda anodización, con las mismas condiciones que la primera pero reduciendo el tiempo de anodizado a 4 horas y de esta forma se obtiene la estructura nanoporosa regular esperada (Ver Figura 12).

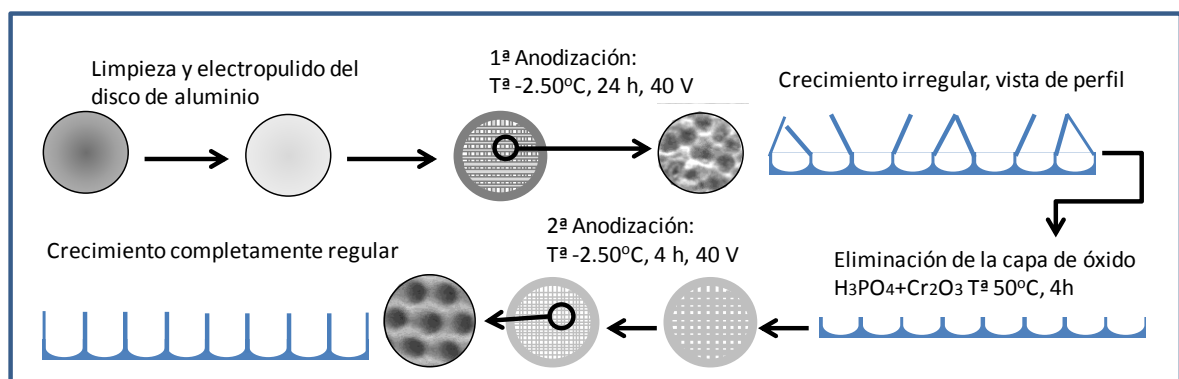


Figura 12. Proceso de oxidación anódica.

La extracción de la membrana de alúmina del disco de aluminio metálico se realiza mediante otro ataque químico, empleando una disolución de cloruro de mercurio (HgCl₂), que oxida el aluminio en las zonas más débiles de éste, es decir, en las uniones entre membrana y disco. El aluminio al oxidarse se disuelve y la membrana se separa y emerge de la disolución. La membrana separada exige un proceso de limpieza integral y un ataque químico posterior para aumentar el tamaño final del diámetro del poro y conseguir que éstos la atraviesen completamente. Este ataque consiste en introducir las

muestras en una disolución a 35°C de ácido fosfórico al 5% en peso, durante 20 minutos (Figura 13).

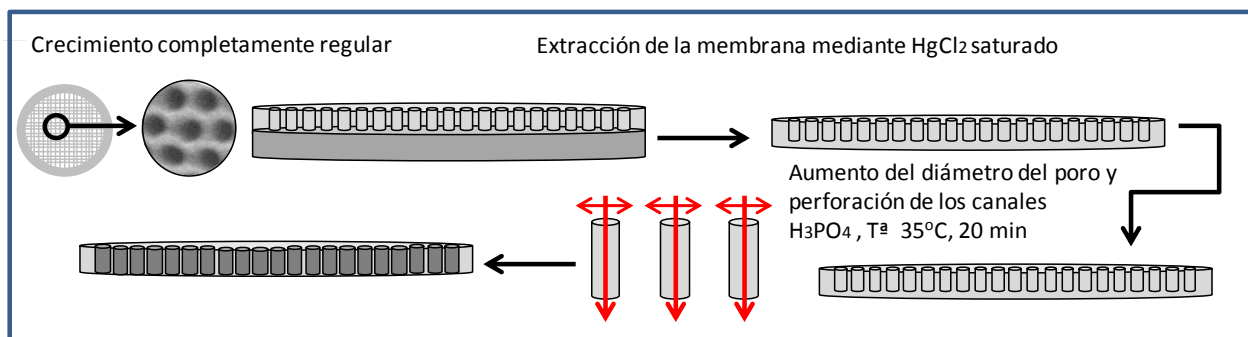


Figura 13. Proceso de extracción de la membrana.

2.3. *Ion beam sputtering (IBS)*

Como se ha indicado anteriormente, en algunos de los procesos de síntesis se han depositado láminas delgadas mediante “sputtering” de un blanco del material deseado. Esta técnica se denomina Ion Beam Sputtering (IBS) y el equipo de trabajo está formado por una cámara de alto vacío con dos cañones independientes contrapuestos a dos alturas. Según se use uno o los dos cañones la técnica se denomina Single o Dual Ion Beam Sputtering, respectivamente. Estos dos cañones se emplean, uno, el de tipo Kaufman de doble rejilla para el “sputtering” y el otro, de tipo End-Hall para asistencia. Siendo utilizado este último para mejorar la estequiometría en la deposición.

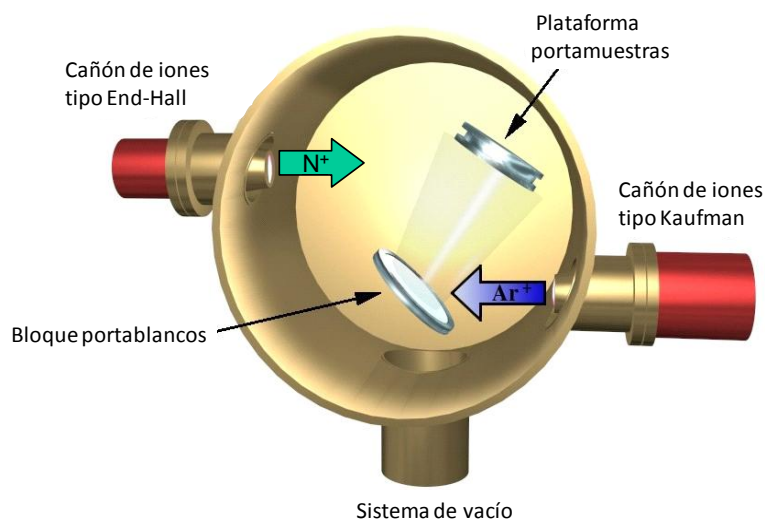


Figura 14. Sistema DIBS de deposición mediante bombardeo.

El cañón de iones de tipo Kaufman de doble rejilla es capaz de acelerar iones de Ar^+ a energías y corriente suficientes para arrancar partículas de un blanco situado en la dirección de emisión de dichos iones (Figura 14). De forma simultánea, si se considera necesario, un haz de iones de baja energía y alta densidad de corriente procedente del otro cañón de tipo End-Hall bombardea la superficie de la deposición. De esta forma se pueden aplicar de forma independiente, valores de las corrientes de asistencia y de pulverización. El sistema de deposición está ubicado en una cámara de alto vacío cuya presión base está en torno a 2×10^{-5} Pa. Dicha presión residual se consigue mediante una bomba Cryogénica con una capacidad de evacuación de 2000 litros/seg. Un sistema de bombeo previo formado por una rotatoria permite evacuar la cámara hasta una presión de 1 Pa. La bomba Cryogénica está constituida por un circuito compresor de He y una cabeza que se enfría hasta 15 K en el punto óptimo de trabajo.

El sistema de sujeción de los sustratos durante la deposición consta de una plataforma giratoria aislada eléctricamente de tierra. Para garantizar una distribución homogénea de las deposiciones, dicha plataforma portamuestras se mantiene en rotación constante durante el proceso a una velocidad de giro de 5 r.p.m. De manera adicional se le puede

acoplar a la plataforma portamuestras un horno eléctrico, que alcanza una temperatura máxima de 200°C aunque las láminas crecidas en este trabajo se depositaron a 120°C o a temperatura ambiente. La superficie del portamuestras se dispone boca abajo, formando un ángulo de 30° con respecto a la dirección del haz de asistencia (Figura 15).

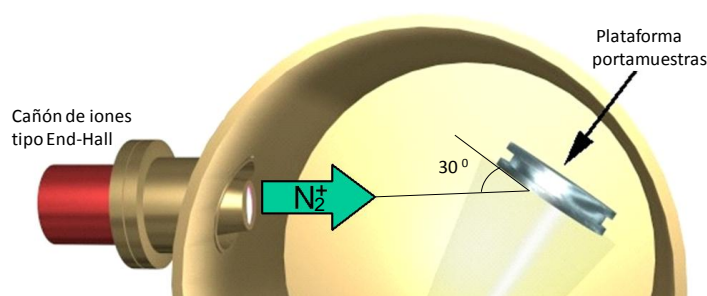


Figura 15. Ángulo formado por la superficie del portamuestras y la dirección del haz de asistencia.

En este estudio se han empleado varios blancos uno de Fe de alta calidad 99.999%, otro de Al de 99.98% de pureza, de Zr de 99.999% y finalmente otro de TiN de 99.99% de pureza de 5 pulgadas de diámetro. El bloque portablancos está orientado 45° con respecto a la vertical y debajo del portamuestras. De esta forma se consigue que el portamuestras esté situado en la dirección de máxima emisión de partículas arrancadas (Figura 14). El bloque portablancos está refrigerado con agua debido a las altas temperaturas que puede llegar a alcanzar por la gran cantidad de energía disipada durante el proceso de pulverización. Antes de cada depósito se realiza una limpieza en vacío del blanco para eliminar contaminantes debidos al contacto con la atmósfera. Los tiempos empleados para la limpieza del blanco fueron de 15 min. Durante el proceso de limpieza del blanco el portamuestras se protégé mediante un obturador (“shutter”).

Los espesores de las muestras se determinan durante la deposición mediante una balanza de cuarzo (Maxtek, INC) y posteriormente se corroboran mediante la medida

con un perfilómetro Talystep automático. Se utilizó para la medida del espesor la altura del escalón formado por la pestaña de sujeción al portamuestras.

3.Capítulo 3

Técnicas de caracterización

En este capítulo se describirán las técnicas de caracterización empleadas en todos los experimentos realizados a lo largo de la tesis, para poder analizar cada una de las muestras.

3.1. *Rayos X policristal*

Para realizar los análisis de rayos X policristal existen varias configuraciones según el ángulo con el que queramos penetrar en la muestra, para analizar en superficie o en profundidad. Estos equipos se encuentran en el servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la UAM.

3.1.1. Incidencia rasante

Este sistema se utiliza para realizar un análisis en superficie de la muestra (aproximadamente 200 nm). El equipo empleado es un difractómetro *Siemens D-5000*, con geometría $\theta/2\theta$, con los siguientes accesorios:

- Dispositivo de haz paralelo para medidas de incidencia rasante, con monocromador secundario.
- Detector SOL-X de Bruker (detector de Si(Li) de dispersión de energías) adecuado para muestras que presentan fluorescencia
- Detector de centelleo

3.1.2. Equipo de Rayos X con tratamiento térmico

Este sistema se utiliza para realizar análisis de la muestra más en profundidad (aprox 200 μm). El equipo empleado es un difractómetro *X'Pert PRO MPD de Panalytical*, con geometría θ/θ , utilizando la radiación CuK ($K\alpha_1=1.540598 \text{ \AA}$ y $K\alpha_2=1.544426 \text{ \AA}$, con 45 kV y 40 mA) con filtro de níquel y los siguientes accesorios:

- Cámara de alta temperatura *HTK 1200 de Anton Paar*.
- Conjunto de óptica y detección de haz difractado para haz paralelo (Thin Film) y plataforma portamuestras multipropósito, MPSS.
- Monocromador secundario de cristal plano.
- Detector de Xenon.

3.2. Microscopía óptica

El microscopio óptico empleado para el estudio morfológico de las muestras pertenece al departamento de Física Aplicada de la UAM, donde se ha desarrollado la tesis completa. Es un microscopio Nikon optiphot type 104, con revolver de tres posiciones

10x, 20x y 40x. El programa empleado para el procesamiento de imágenes es el Motic Images 2000.

3.3. *Microscopía electrónica*

Al igual que los equipos de Rayos X policristal dos de estos equipos se encuentran en el servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la UAM. La microscopía electrónica permite observar con mayor resolución las principales características morfológicas de las muestras. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio. El equipo de microscopía electrónica de transmisión pertenece al centro de microscopía Luis Brú del campus de la Universidad Complutense de Madrid.

3.3.1. *Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)*

El microscopio electrónico utilizado fue FESEM Philips, FEG XL-30S, a 20 kV.

3.3.2. *Microscopio electrónico de barrido con análisis acoplado (SEM-EDX)*

Además de poder analizar las características morfológicas, empleando la microscopía electrónica de barrido, teniendo acoplado al microscopio un analizador de energías dispersivas de rayos X, se pueden analizar químicamente zonas concretas de las muestras. Para ello se emplea un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3000N, acoplado a un analizador de energías dispersivas de rayos X de Oxford Instruments, INCAx-sight. Se empleó el software INCA EDS X-ray analysis para interpretar los datos.

3.3.3. *Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-EDX)*

Para la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, se emplea un equipo JEOL JEM-3000F. Esta microscopía precisa de una preparación específica de las muestras, siendo necesario dispersar y homogeneizar el material a analizar. En nuestro caso tanto los nanotubos de carbono como los nanohilos de silicio se dispersaron en etanol, para posteriormente depositar 5 μL de dicha dispersión sobre rejillas de cobre recubiertas de una capa de grafito. Esta lámina de grafito evita que los nanotubos se caigan de la rejilla, pero simultáneamente permite un buen análisis de ellos gracias a su estructura porosa.

3.4. *Microscopía de fuerzas atómicas AFM*

Con esta técnica se realizaron estudios de morfología de las muestras, las imágenes fueron tomadas con un equipo Nanotec Electrónica perteneciente al departamento de Física Aplicada de la UAM, operando en modo no contacto (tapping mode) a temperatura ambiente y en condiciones atmosféricas. Se han empleado cantilevers Olympus (RC800PSA (ORC8)) de Si_3N_4 de tipo V-shaped y con una constante de fuerza nominal de 0.38 y 0.75 N/m. La punta con forma piramidal tiene un radio menor a 20 nm. Posteriormente se procesaron las imágenes mediante el programa WSxM (software disponible en www.nanotec.es).

3.5. *Espectroscopía de fotoemisión de Rayos X (XPS)*

3.5.1. *Espectrómetro XPS (Física Aplicada)*

Uno de los equipos empleados para el análisis XPS es un espectrómetro Perkin-Elmer PHI 3027 equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso, en una cámara

de ultra alto vacío a presiones de 1×10^{-8} Pa y escogiendo la radiación $K\alpha$ de Mg (1253.6 eV) de un doble ánodo en modo de energía de paso constante (PE) de 50 eV. Los análisis se realizaron a temperatura ambiente. El espectrómetro pertenece al departamento de Física Aplicada de la UAM. Para realizar el análisis de los espectros obtenidos hemos empleado la referencia XPS [1].

Para realizar análisis XPS de la composición en profundidad y comprobar si existía difusión de los materiales a través de las distintas capas de la muestra, los espectros fueron tomados tras sucesivos ataques de “sputtering” empleando un cañón de iones de argón de 4.0 KeV. La calibración de la velocidad de ataque con el “sputtering” iónico (0.2 nm min^{-1}) fue calculada midiendo el escalón producido en la muestra atacada con un perfilómetro Talystep.

3.6. *Espectrometría Rutherford de Retrodispersión de iones (RBS)*

La técnica RBS [2] se basa en la colisión elástica entre partículas ligeras aceleradas cargadas y los átomos de la muestra objeto de análisis, y en la detección de las partículas que son retrodispersadas tras la colisión. Esta emisión de partículas o radiación es característica de cada elemento, por ello esta técnica es muy útil para detectar los elementos presentes en las muestras. Es especialmente útil para detectar elementos más pesados que los del sustrato, aunque es posible obtener información de casi todo tipo de elementos. Para láminas delgadas se puede obtener información sobre la composición química, el grosor y los perfiles de concentración de los diferentes elementos que la compongan.

3.7. *Analizador termogravimétrico TGA*

Se ha empleado un analizador termogravimétrico TQ500 (TGA) para realizar un análisis complementario de los nanotubos sintetizados en el Capítulo 5. Se hizo pasar un flujo de 100mL/ min de nitrógeno (99.9999%), sobre la muestra termostatzada a 23°C, posteriormente se aumentó la temperatura linealmente, a una velocidad de 10°C/min, hasta llegar a 800°C. Electrónicamente se controló la obtención de datos, la temperatura, la velocidad de calentamiento y la apertura de los gases. Los datos termogravimétricos se colectaron como Mt (% en peso) frente al perfil de temperaturas en °C, donde Mt se refiere a la pérdida de masa a lo largo del proceso.

3.8. *Adsorción de nitrógeno tipo BET*

La superficie específica de los nanotubos sintetizados en el Capítulo 5 se determinó empleando el método BET [3]. La determinación del volumen de los microporos se llevó a cabo con el método Dubinin [4] y las isothermas de Langmuir se usaron para el cálculo del volumen de los microporos [5]. El método Saito-Foley y el método funcional de la densidad no local se emplearon para determinar la distribución del tamaño de poro [5, 6, 7]. Estas metodologías se han aplicado a las isothermas experimentales, de los SWNT, de adsorción de nitrógeno a 77°K. La caracterización estructural de los SWNT se llevó a cabo por adsorción de N₂ empleando un sistema Autosorb-1, de aceleración de superficie y porosimetría, proporcionado por Quantachrome Instruments. El equipo se calibró previamente con una zeolita tipo A, también proporcionada por Quantachrome Instruments como estándar.

3.9. Espectroscopía Raman Confocal

3.9.1. Microscopio Raman Confocal (2D)

Uno de los sistemas Raman empleados es un Microscopio Confocal Raman (Renishaw RM2000) cuyo objetivo es de 50X (0.75 NA), está equipado con fuentes láser de 514 nm (Ar⁺), 633 nm y 785 nm (láser de estado sólido), una cámara CCD refrigerada eléctricamente y un microscopio Leica. La resolución espectral es de 4 cm⁻¹, empleando una potencia láser inferior a 10 mW y un rango de tiempos de obtención de cada espectro entre 10-100 segundos.

3.9.2. Microscopio Raman Confocal (3D)

Para la segunda parte de caracterización mediante espectroscopía Raman, se emplea un Microscopio Confocal Raman (Alpha 300 de WITec Focus Innovations) equipado con una fuente de excitación láser de 532 nm de longitud de onda, con una potencia de 7.6 mW.

3.10. Estudio de Energías Libres Superficiales (ELS)

Para el estudio de la energía libre superficial de los sustratos analizados en el capítulo 7 se empleó un equipo denominado Oca 15 Plus Dataphysics. Con este equipo se realizaron medidas de los ángulos de contacto, de tres líquidos de distinta polaridad: agua destilada, diiodometano y etilenglicol, frente a las diferentes superficies. A partir de los ángulos de contacto se calcularon los valores de la energía libre superficial correspondientes, basándonos en el método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelbe [8]. Este método de cálculo está incluido dentro del programa de medida del equipo/sistema OCA. Para cada líquido y superficie se recogieron en torno a 450 valores de ángulos de contacto.

3.11. Bibliografía

- 1.- J. F. Moulder, W.F. Stickle, P. E. Sobol y K. D. bomben. “*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*”. Published by Perkin-Elmer Corporation. **1992.**
- 2.- Feldman, L.C.; Mayer, J.W. “*Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*”.**1986.**
- 3.- M. Thommes. “*Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials*”. Nanoporous Materials: Science and Engineering 11, 317. **2004.**
- 4.- M. M. Dubinin. “*Physical adsorption of gases and vapors in micropores*”. Progress in surface and membrane science, 9, 1–70, **1975.**
- 5.- R. Roque-Malherbe. “*Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*”. CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, **2007.**
- 6.- A. Saito and H. C. Foley. “*Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores*”. AIChE Journal, 37, 3. 429–436. **1991.**
- 7.- A. V. Neimark and P. I. Ravikovitch, “*Capillary condensation in MMS and pore structure characterization*”. Microporous and Mesoporous Materials, 44-45, 697–707. **2001.**
- 8.- D.K. Owens, R.C. Wendt, “*Estimation of the surface free energy of polymers*”, Journal of Applied Polymer Science, 13, 1741-1917. **1969.**

Parte II

4.Capítulo 4

Síntesis de nanotubos de carbono a partir de membranas de alúmina nanoporosas

Como se ha explicado anteriormente, para el crecimiento de nanotubos de carbono es necesaria la existencia de nanopartículas catalíticas [1], donde los átomos de carbono se puedan adherir para ir formando el nanotubo. Con la finalidad de obtener las partículas metálicas del catalizador en estructuras organizadas y de tamaño nanométrico, se buscó un material nanoporoso cuya distribución fuese regular. Este material son las membranas nanoporosas de óxido de aluminio crecidas anódicamente [2].

4.1. *Síntesis de nanotubos de carbono, a partir de membranas de óxido de aluminio anódico depositadas sobre Si.*

4.1.1. *Detalles experimentales*

La síntesis de nanotubos de carbono requiere en primer lugar la presencia de partículas metálicas de tamaño nanométrico que actúan como catalizador. Para obtener estas partículas en tamaño nanométrico, se coloca directamente la membrana de óxido de aluminio anódico (AAO) sobre un sustrato de silicio tipo p con orientación [100], de 2" de espesor de El-CAT Inc. La membrana de alúmina se adhiere al sustrato mediante varios puntos de pintura de plata. Esta unión es necesaria, para poder realizar la posterior deposición del metal, el tratamiento térmico requerido para la síntesis de los nanotubos y conseguir una fuerte fijación de la membrana al sustrato.

Estas membranas se emplean como plantillas, los poros de tamaño nanométrico favorecen que el tamaño final de las partículas de catalizador depositadas, tras el tratamiento térmico, sean incluso menores que el diámetro de los poros [3]. El catalizador empleado para esta síntesis fue hierro metálico. Una vez fijada la membrana al sustrato de silicio mediante puntos de pintura de plata, se depositó una lámina de 30 nm de hierro sobre la muestra. El metal fue depositado por bombardeo de un blanco de hierro a una presión de 10^{-5} Pa, con iones de argón (99.999% pureza) acelerados con una energía de 1000 eV. La velocidad de deposición fue de 1 nm/min. Esta lámina delgada de hierro cubre toda la superficie de la membrana. A continuación se realiza un tratamiento térmico a 900°C de estas muestras, con el fin de fundir el metal, rellenar los poros de la membrana con él y que de esta manera el catalizador quede depositado en forma de partículas nanométricas. En condiciones normales el hierro en volumen tiene

un punto de fusión de 1500°C, sin embargo en forma de lámina delgada, una temperatura menor (900°C en este caso) puede producir una fusión parcial del material. La síntesis de nanotubos, consta de cuatro etapas [4]: calentamiento, activación del catalizador, crecimiento de nanotubos y enfriamiento (Figura 16). Para esta síntesis se ha empleado el sistema CVD térmico ya descrito, trabajando a 10^5 Pa de presión. Una vez cerrado el sistema se introduce una corriente de gases con una mezcla de argón (200 cm³/min) e hidrógeno (1500 cm³/min). Simultáneamente el reactor se calienta a una velocidad de 30°C/min hasta 900°C (Figura 16, Etapa 1: calentamiento) y los sustratos son mantenidos a esta temperatura durante 5 minutos para asegurar la reducción completa de los óxidos a la forma metálica (Figura 16, Etapa 2: activación del catalizador). Es aquí donde se eliminan los óxidos formados y se obtienen partículas metálicas de tamaño nanométrico aptas para actuar como semillas catalizadoras de los nanotubos de carbono. Posteriormente se reajustan las condiciones, manteniendo los flujos de hidrógeno y argón e introduciendo una corriente de etileno (2 cm³/min) durante otros 5 minutos (Figura 16, Etapa 3: crecimiento). Para finalizar la síntesis, las corrientes de argón y etileno se mantuvieron constantes, mientras que la corriente de hidrógeno fue reduciéndose en 100 cm³ cada 5 minutos hasta llegar a 200 cm³/min (Figura 16, Etapa 4: enfriamiento).

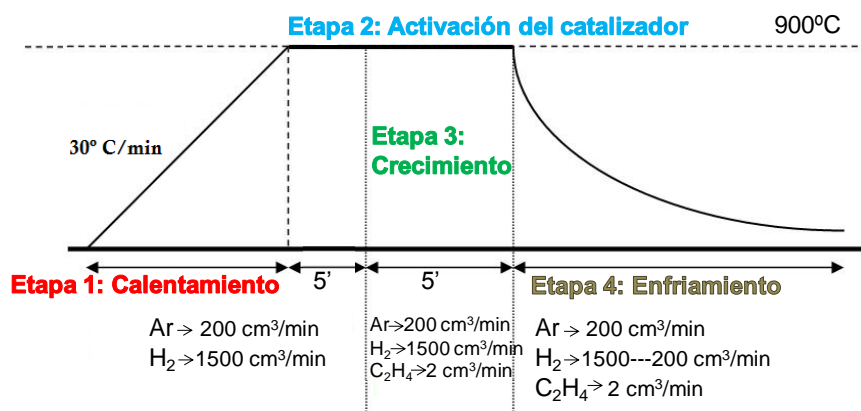


Figura 16. Síntesis de nanotubos para el crecimiento a partir de membranas AAO.

Cada uno de los gases empleados en el proceso cumple una función específica dentro de la síntesis:

- El argón es un gas inerte que actúa como disolvente de la reacción durante el transcurso de esta.
- El hidrógeno, cumple dos funciones; por un lado activa el catalizador, reduciéndolo a su forma metálica antes de comenzar el proceso de descomposición del precursor de carbono. Por otra parte, retrasa el estado de inactividad de la partícula catalítica. Este estado se produce cuando la partícula no posee más superficie donde recibir átomos de carbono procedentes del gas precursor y se denomina envenenamiento del catalizador (Figura 17).

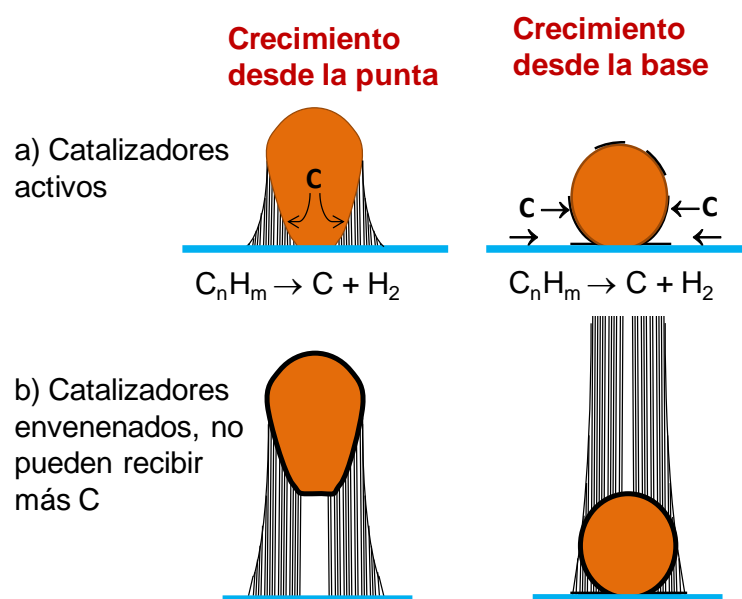


Figura 17. Estados de actividad e inactividad del catalizador en los dos tipos de crecimiento, desde la punta y desde la base.

- El etileno es la fuente de carbono. Se descompone térmicamente en radicales y carbono atómico, así estos átomos de carbono llegan a la superficie del catalizador y van formando la estructura cristalina del nanotubo (Figura 18).

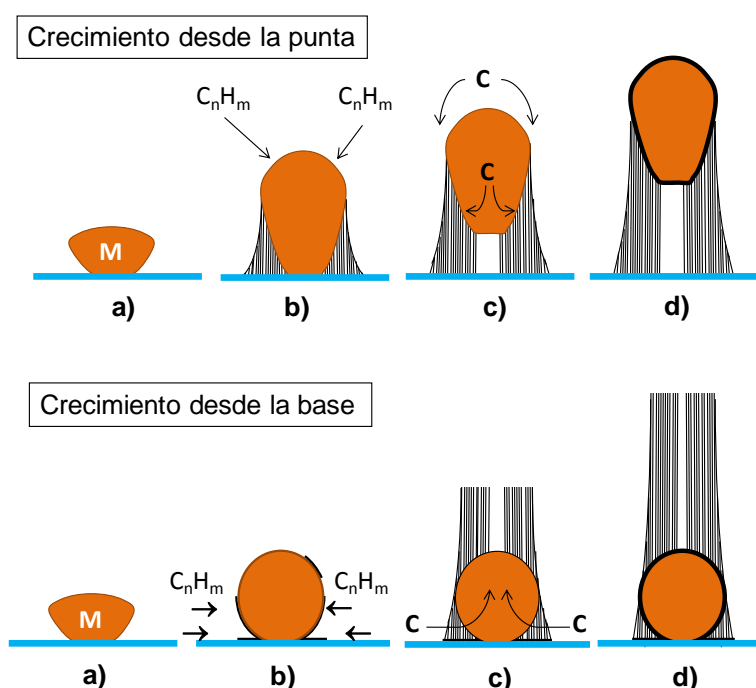


Figura 18. Tipos de crecimiento de nanotubos por CVD.

4.1.2. Resultados de las membranas obtenidas

Antes de proceder con la deposición del catalizador sobre las membranas para la síntesis de nanotubos, es importante analizarlas para comprobar que poseen una estructura adecuada (la estructura hexagonal de poros esperada) y las dimensiones requeridas. Para ello se realizaron análisis por Rayos X, microscopía electrónica de barrido (FESEM) y microscopía de fuerzas atómicas (AFM) de las membranas obtenidas.

4.1.2.1. Caracterización por Rayos X

Los espectros de Rayos X tomados en incidencia rasante de las muestras de aluminio, antes y después de la anodización, se presentan en la misma Figura 19 para realizar un análisis comparativo de ellas. Se observa la existencia de un mayor fondo en el espectro oxidado, siendo esta distorsión un gran impedimento para discernir claramente los picos concretos de la alúmina, los cuales deberían aparecer en torno a un ángulo 2θ de 60° .

Sin embargo, se puede concluir de estos espectros, que todos los picos de aluminio disminuyen al oxidarse la muestra, llegando uno de ellos, el [311], incluso a desaparecer. Esta disminución de los picos indica una pérdida de la cristalinidad de la muestra al oxidarse.

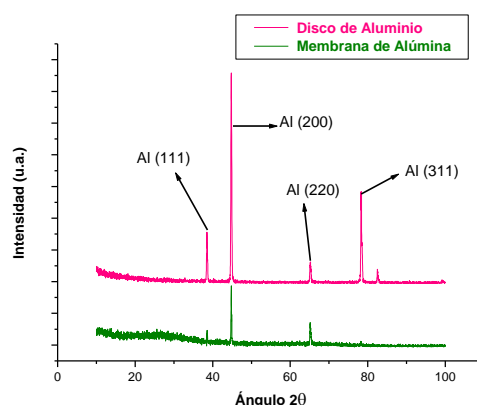


Figura 19. Espectro de Rayos X del disco comercial de Al y de la membrana de alúmina.

4.1.2.2. Caracterización por microscopía electrónica de barrido y de fuerzas atómicas

En las imágenes FESEM (Figura 20a y b), se puede observar la estructura nanoporosa y hexagonal obtenida en las membranas de alúmina crecidas. Además, mediante las medidas de AFM se pueden analizar en más detalle. La Figura 21 nos ofrece una visión tridimensional de la membrana de alúmina conseguida. Con ambas técnicas se corroboran todos los parámetros esperados: la estructura hexagonal, el espesor de 10 μm (en la Figura 20b la muestra está inclinada y por ello el espesor parece menor) el diámetro de los poros de 60 nm y la distancia de 100 nm entre ellos.

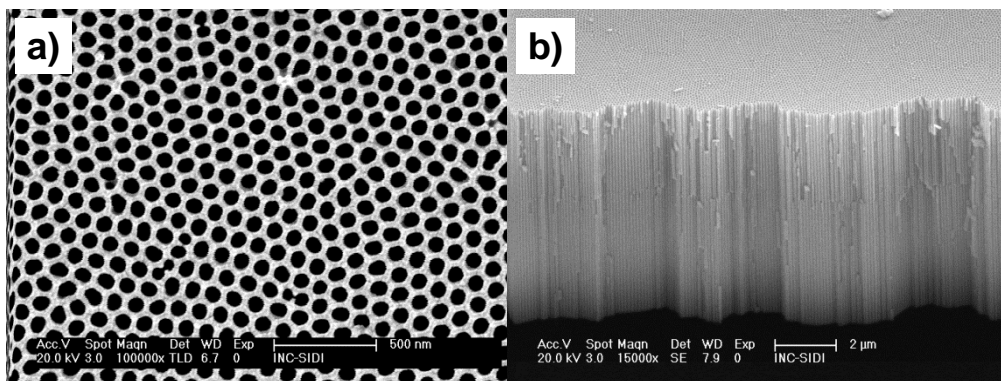


Figura 20. Imágenes FESEM de la membrana, a) vista superior y b) vista de perfil.

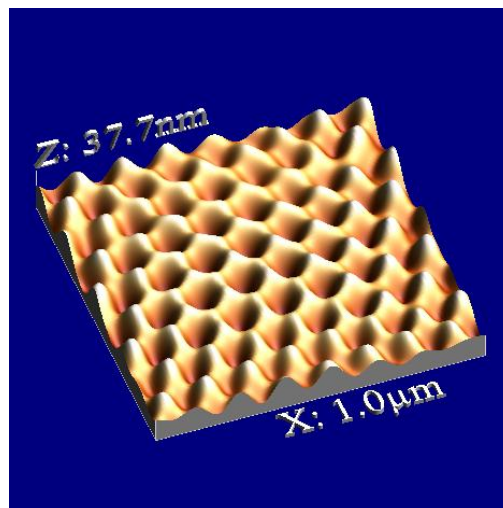


Figura 21. Imagen AFM en 3D de la membrana de alúmina.

4.1.3. Resultados del proceso de síntesis de los nanotubos

Tras la deposición del catalizador sobre la membrana nanoporosa, se analizan las muestras mediante AFM (Figura 22). En la Figura 22a, AAO cubierta por 30 nm de Fe, se sigue observando la estructura regular de la membrana nanoporosa, aunque se detecta una clara disminución (10%) del tamaño de los poros, debido a la capa de hierro que la cubre y a que parte de ella ha penetrado en los poros. En la Figura 22b, tras el tratamiento térmico, se pueden ver las partículas nanométricas de Fe depositadas sobre el Si tras retirar la membrana de alúmina. Se ha calculado que la rugosidad media

(Rough Mean Square, RMS) de esta superficie es de 0.6 nm y que el diámetro de las partículas de hierro es de aproximadamente 20 nm. Tras este análisis observamos que se ha conseguido el objetivo de la deposición de las nanopartículas de hierro en dimensiones adecuadas, mediante el uso de las membranas nanoporosas de alúmina como plantillas. Es importante indicar que al someter la membrana al tratamiento térmico de 900°C, ésta se deteriora, en algunos casos se resquebraja, se rompe o incluso se separa del silicio.

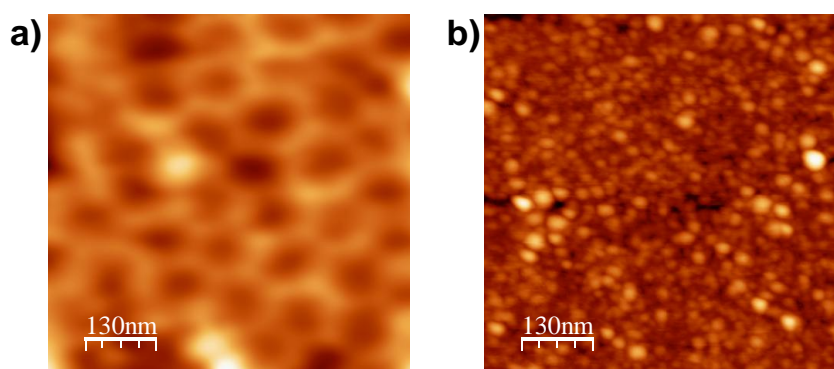


Figura 22. Imagen de AFM de a) la membrana cubierta por la capa de Fe y b) la superficie de Si cubierta por las partículas nanométricas de Fe (tras tratamiento térmico y sin la membrana AAO).

Para la caracterización de los nanotubos sintetizados mediante esta técnica, se ha empleado la microscopía de análisis morfológico FESEM descrita anteriormente.

En la Figura 23a tenemos una visión general de la superficie donde se puede observar el crecimiento de nanotubos obtenido. En esta imagen se distinguen varios poros procedentes de la membrana de alúmina nanoporosa y cómo algunos nanotubos salen de ellos. Bajo estas condiciones de crecimiento, los nanotubos crecen exclusivamente de los poros de la membrana. En la Figura 23b se ha aumentado un fragmento de la Figura 23a para poder observar más claramente el crecimiento de nanotubos desde los poros de la membrana.

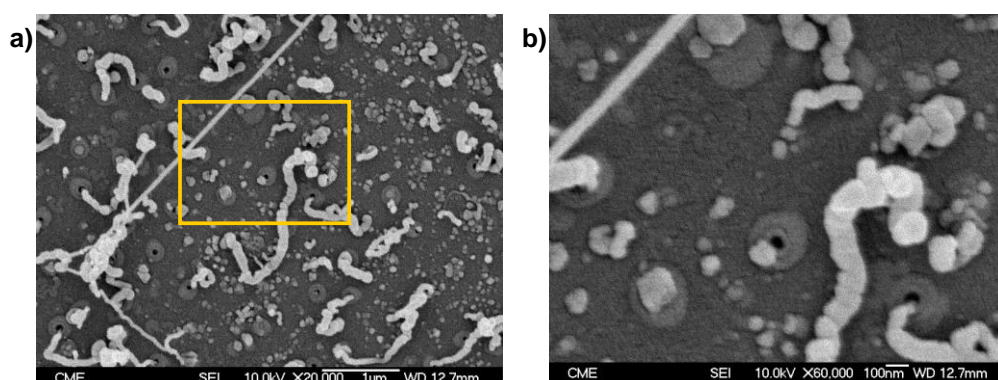


Figura 23. Imágenes FESEM de la estructura porosa de la alúmina tras la síntesis de nanotubos: a) visión general y b) ampliación de una región.

En la Figura 24 se detallan los diferentes tipos de nanotubos crecidos mediante la síntesis con membranas de óxido de aluminio anódicas. La Figura 24a muestra un nanotubo de estructura tipo bambú visto desde arriba, emergiendo de un poro de la membrana. En la Figura 24b se puede ver un nanotubo rectilíneo, más largo y fino que el de la imagen anterior. Por otro lado, se obtienen también nanotubos de mayor longitud y con estructura helicoidal (Figura 24c) y nanotubos con forma de gancho (Figura 24d).

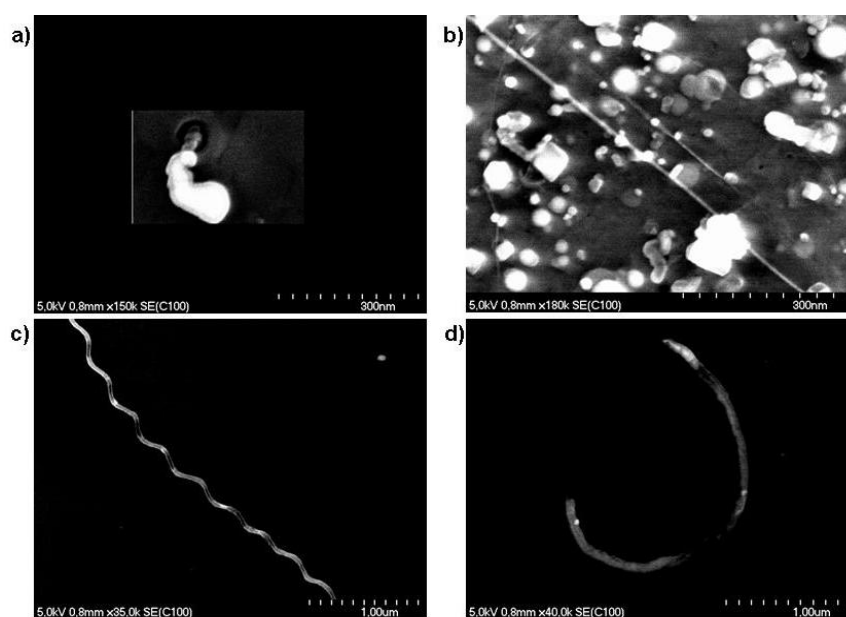


Figura 24. Imágenes FESEM de los nanotubos crecidos en esta síntesis.

Finalmente, un análisis FESEM mediante electrones secundarios y retrodispersados puede darnos información sobre el material del que está compuesto el nanotubo, pudiendo distinguir donde se encuentran las partículas catalíticas. La Figura 25 muestra dos imágenes FESEM comparativas de un nanotubo crecido verticalmente, una con electrones secundarios y otra con retrodispersados (Figura 25a y b respectivamente). La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. Por su parte, la señal de electrones retrodispersados proporciona una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio. Por lo tanto, los electrones retrodispersados destacan los materiales cuyo peso atómico sea mayor [5]. En la Figura 25b (retrodispersados), se observa un punto brillante en la parte más gruesa del nanotubo que se corresponde con la partícula de hierro catalizadora.

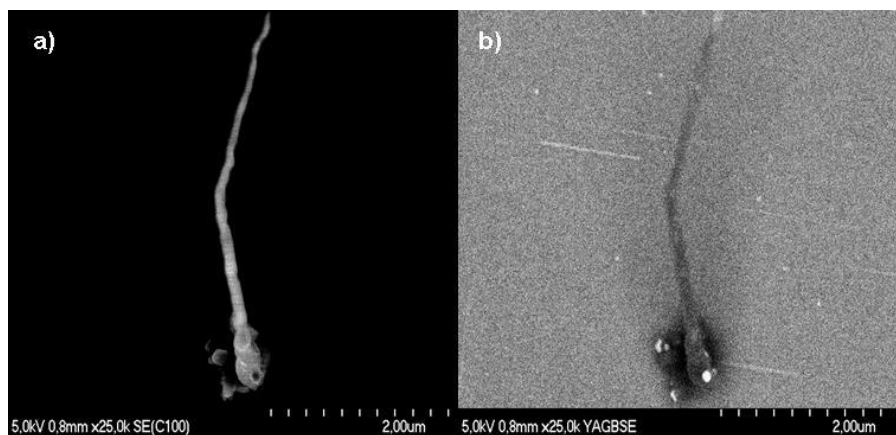


Figura 25. Imagen FESEM de un nanotubo a) tomada con electrones secundarios y b) con electrones retrodispersados.

4.2. *Síntesis de nanotubos de carbono a partir de membranas de óxido de aluminio anódico crecidas directamente sobre Si.*

La metodología para la obtención de nanotubos de carbono empleando membranas de alúmina nanoporosas como plantillas para el catalizador tiene que optimizarse. Ya que, la unión de la membrana al silicio mediante pintura de plata no es efectiva, en efecto, la membrana se resquebraja, se rompe e incluso se separa del silicio durante el tratamiento térmico. Por ello se busca un camino alternativo: el crecimiento directo de membranas de alúmina nanoporosa sobre sustratos de Si recubiertos por una capa de Al.

4.2.1. Detalles experimentales

Para poder estudiar el proceso directo de oxidación anódica de láminas delgadas de aluminio es necesario realizar deposiciones de aluminio sobre obleas de silicio mediante la técnica Ion Beam Sputtering, pero en este caso con el sistema dual de cañones (DIBS). Se realiza una deposición de 1 μm de aluminio sobre una oblea de silicio tipo p con orientación [100], de 2" de espesor. La deposición se realizó a temperatura ambiente y a una presión constante de 10^{-5} Pa. La fuente Kaufman de iones trabajó a un voltaje de aceleración de 700 V, con asistencia de argón (99.999% pureza) de 0.1 Pa. El tiempo total del proceso de recubrimiento fueron 8 horas.

Una vez depositadas las láminas de aluminio se procede a realizar varios tratamientos térmicos (TT) en diferentes condiciones con el fin de obtener un aumento de la cristalinidad de la deposición de aluminio. El primer TT (TT1) se lleva a cabo en condiciones de vacío y aumentando progresivamente de temperatura 25°C, 400°C y 500°C. El siguiente TT (TT2) se lleva a cabo a presión atmosférica [6, 7] en el sistema CVD y empleando como asistente una corriente de N_2 gaseoso (100%). El reactor de cuarzo se calienta a una velocidad de 5°C/min hasta 300°C.

A continuación se ajustan los parámetros del procedimiento estándar de anodizado sobre discos comerciales [2] para poderlo aplicar sobre la deposición de aluminio sobre Si tras el tratamiento térmico. En el procedimiento estándar se emplea como material de partida un disco de aluminio comercial de 0.50 mm de espesor y se realiza un proceso de electropulido. En este caso, la lámina de aluminio depositada sobre Si tiene un espesor de 1 μm . Se suprime por ello el proceso de electropulido, puesto que al realizarlo, se eliminaría por completo el material de partida.

De igual forma que con los tratamientos térmicos anteriormente descritos, se aplican distintas condiciones de anodizado, para observar las diferencias entre los procesos y así escoger el más adecuado para la síntesis de nanotubos de carbono. Al final del estudio se establecieron las siguientes condiciones de reacción: un potencial de anodizado de 45 V (ligeramente superior al del procedimiento estándar 40 V), una temperatura del ácido oxálico de 10°C (considerablemente superior a la del procedimiento estándar, -2.50°C) y una duración de ambas oxidaciones de 10 minutos. Para poder comparar los resultados obtenidos, este proceso se realizó simultáneamente sobre un disco de aluminio comercial y sobre la lámina de aluminio depositada sobre Si.

Finalmente se realiza sobre la muestra de alúmina nanoporosa sobre Si un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono, según los parámetros descritos al principio del capítulo.

4.2.2. Resultados previos a la oxidación anódica

Tras la deposición de aluminio y antes de realizar la oxidación anódica de la muestra, ésta se analiza por espectroscopía de fotoemisión de Rayos X (XPS). El análisis XPS (Figura 26) revela la existencia de algunas impurezas de carbono y oxígeno, debidas a la

contaminación en las cámaras de vacío (tanto de deposición, como de análisis) y a la exposición de la muestra al aire.

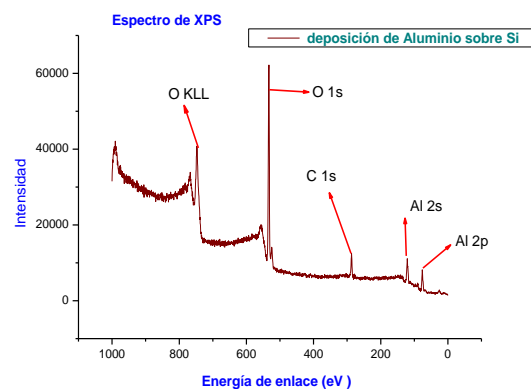


Figura 26. Espectro XPS de la lámina de Al depositada sobre la oblea de Si.

Los análisis XPS de niveles internos de cada elemento quedan reflejados en los siguientes gráficos (Figura 27 y Figura 28).

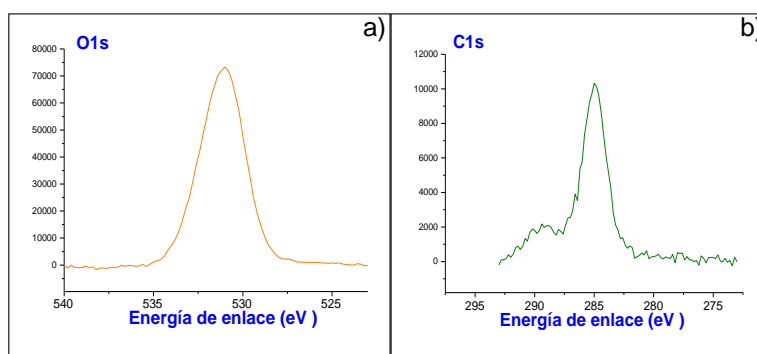


Figura 27. Espectros XPS de la lámina de Al depositada sobre Si: a) O 1s y b) C 1s.

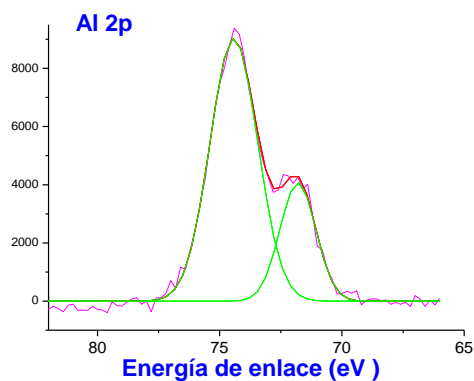


Figura 28. Espectro XPS de la lámina de Al depositada sobre Si correspondiente a Al 2p.

En el pico del aluminio, Al 2p, se observan claramente dos contribuciones: una de menor energía de enlace, correspondiente al estado metálico del aluminio centrado en 71.8 eV y una de mayor energía de enlace, correspondiente al estado oxidado del Al (Al_2O_3 a 74.4 eV). Esta oxidación parcial se produce debido a la exposición de la muestra al aire y a la existencia de impurezas, ya comentadas anteriormente. Al analizar todos los espectros de los niveles internos y aplicando los factores de sensibilidad de cada uno de ellos, se obtiene la siguiente composición estequiométrica según las áreas de cada pico: $\text{Al O}_2 \text{C}_{0.8}$.

4.2.3. Resultados de los tratamientos térmicos realizados sobre las deposiciones de aluminio

La finalidad de los TT es realizar un estudio de la cristalinidad de la muestra, tanto la recién depositada como la que ha sufrido los tratamientos.

El TT1 de la deposición de aluminio, se realiza de manera simultánea al análisis de Rayos X. Éste equipo posee una cámara donde se pueden efectuar tratamientos térmicos en vacío. Los espectros obtenidos a las distintas temperaturas (25°C, 400°C y 500°C) se presentan en la Figura 29.

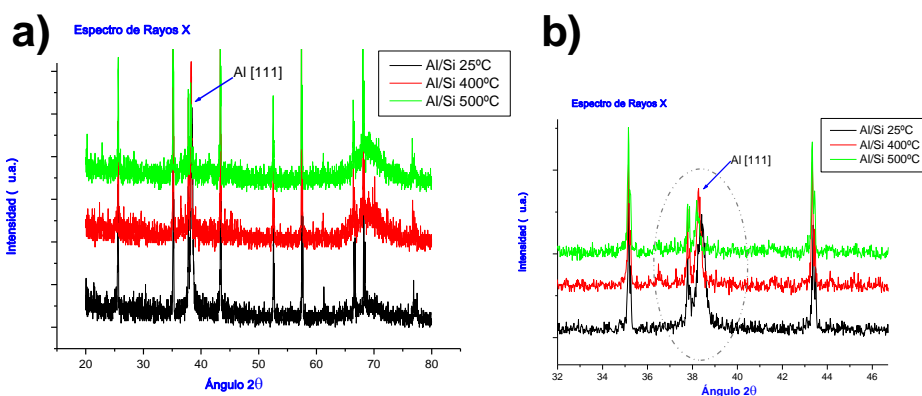


Figura 29. Espectros de rayos X de la deposición de Al tras los diferentes tratamientos térmicos en vacío a) y b) Aumento del espectro en la región del pico de Al [111].

Los picos estrechos observados en la Figura 29a, corresponden al portamuestras de alúmina, de la cámara de Rayos X. Solamente uno de los picos, Al [111] pertenece a la muestra, por ello se incluye una ampliación de dicho pico en la Figura 29b. Se puede observar que no existen variaciones apreciables en función de la temperatura en el pico señalado perteneciente a la muestra, únicamente una ligera disminución de su intensidad con la temperatura. No se aprecia tampoco un aumento de la cristalinidad que sería detectable si la anchura del pico hubiese disminuido.

Con respecto al tratamiento térmico TT2 (300°C, 5°C/min), se observó por microscopía óptica que no se había fracturado el material y se realizaron análisis de Rayos X (incidencia rasante) de esta muestra. A continuación (Figura 30) se muestran los resultados comparativos de los RX de un disco comercial de aluminio y la muestra de Al/Si tras el TT2.

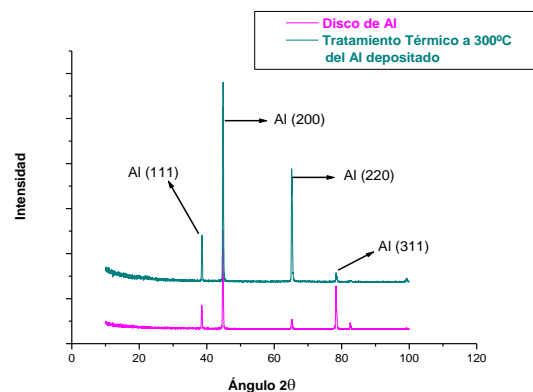


Figura 30. Espectros de Rayos X comparativos del disco comercial de Al y la deposición de Al sobre Si, tras el tratamiento térmico TT2.

Según muestra claramente la Figura 30, existe una completa coincidencia en las señales de ambos espectros; por lo tanto, la lámina de aluminio depositada sobre Si bajo estas últimas condiciones, puede ser un buen material de partida para el crecimiento de membranas nanoporosas.

4.2.4. Resultados del proceso de oxidación anódica

Para caracterizar morfológicamente la oxidación anódica realizada empleamos la microscopía electrónica FESEM. Las imágenes (Figura 31) indican que sobre el disco comercial se ha conseguido una estructura porosa, aunque el crecimiento es irregular y la formación de los poros parece incompleta. No se aprecia claramente la estructura regular hexagonal esperada.

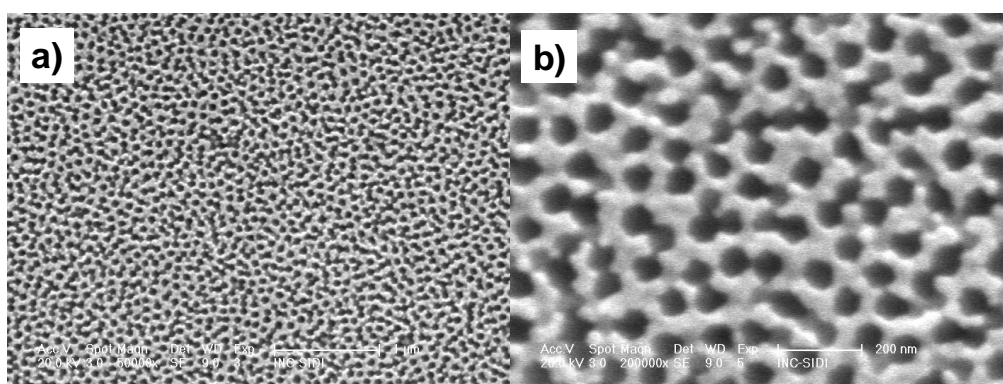


Figura 31. Imágenes FESEM del disco de aluminio comercial tras la oxidación anódica realizada; a) estructura porosa no regular y b) zoom de la imagen anterior.

Sin embargo, tras la oxidación anódica de la muestra de aluminio en lámina delgada (Figura 32), se observa una superficie erosionada heterogéneamente en distintas regiones y en algunos casos la existencia de poros muy irregulares. Esta muestra presenta una superficie incluso más irregular, menos ordenada y con un tamaño de poro mayor que la muestra comercial.

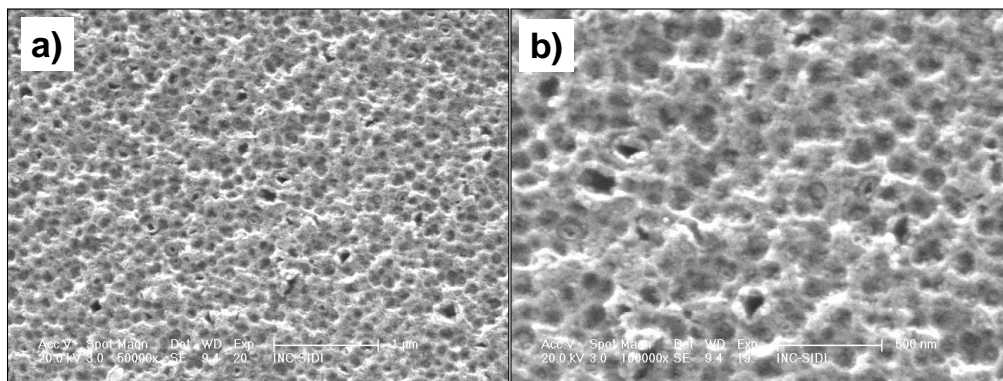


Figura 32. Imágenes FESEM de la deposición de aluminio sobre Si tras la oxidación anódica realizada; a) estructura porosa no regular y b) zoom de la imagen anterior.

En esta última muestra (oxidación anódica sobre Al/Si) se realizó una síntesis de nanotubos de carbono, según el proceso descrito al principio del capítulo. Esta síntesis no produjo buenos resultados, ya que la escasez de poros en la estructura no permitió al catalizador llegar a la superficie del Si y por lo tanto el crecimiento de nanotubos fue muy reducido. Finalmente, se han encontrado algunos inconvenientes a lo largo del proceso: la deposición de aluminio resulta muy costosa puesto que hay que emplear mucha potencia (700 V) y mucho tiempo (8 h) para obtener la cantidad necesaria, además, las membranas obtenidas acusan una ausencia de regularidad, donde no es posible observar la estructura porosa hexagonal deseada, y los resultados tras la síntesis de nanotubos no han sido completamente satisfactorios. Sin embargo, esta técnica de utilizar como plantillas membranas de óxido de aluminio anódico nos ayudó a controlar perfectamente las deposiciones de metales sobre las mismas y por ello propusimos la fabricación de una bimembrana Fe/Zr para reforzar la estructura de la AAO. De esta forma es probable que la bimembrana mantenga su estructura después de los tratamientos térmicos.

4.3. Síntesis de una bimembrana Fe/Zr

Gracias a los procedimientos realizados anteriormente, tanto la fabricación de membranas nanoporosas mediante oxidación anódica, como las deposiciones de metales mediante bombardeo de iones, se ha conseguido sintetizar una bimembrana metálica nanoporosa, empleando la membrana de alúmina como molde.

Para generar el crecimiento de nanotubos de carbono, se pueden emplear diferentes metales como catalizadores (Fe, Ni, Co,...) [8]. Recientemente, se ha publicado el uso como catalizador de una capa bimetalítica Zr-Fe (depositados simultáneamente) [9], que además aumenta la longitud de los nanotubos de carbono y mejora sus propiedades de emisión de campo, en comparación con los nanotubos de carbono producidos mediante un único catalizador de Fe.

Siguiendo con la finalidad de realizar el crecimiento de nanotubos de carbono de una forma ordenada, se diseñó una bimembrana metálica Fe/Zr, Figura 33. El interés en el Fe metal es debido a que se emplea como catalizador del crecimiento de nanotubos de carbono. Por otra parte, el Zr es un material de alta resistencia térmica [10]. Ésta propiedad es excelente para la síntesis de nanotubos de carbono, debido a las altas temperaturas que se alcanzan en este proceso, de forma que una membrana de zirconio puede mantener su forma original, incluso después de los tratamientos térmicos a altas temperaturas, mientras que una membrana de AAO convencional sabemos experimentalmente que se deteriora. De esta manera, la formación de una bimembrana nanoporosa ordenada que contuviera Fe y Zr podría ser una buena plantilla para situarla sobre un sustrato de silicio y realizar el posterior crecimiento de nanotubos de carbono.

Inicialmente se fabricaron membranas nanoporosas de zirconio y hierro de diferentes espesores, para observar el comportamiento de cada metal sobre los moldes nanoporosos (las membranas). Se realizaron deposiciones de metales mediante bombardeo de iones sobre las membranas AAO, e.d. se utilizó el método de la

deposición física en fase vapor, del inglés Physical Vapour Deposition (PVD). Posteriormente se fabricó una multi-membrana Fe/Zr/AAO según el proceso descrito en la Figura 33.

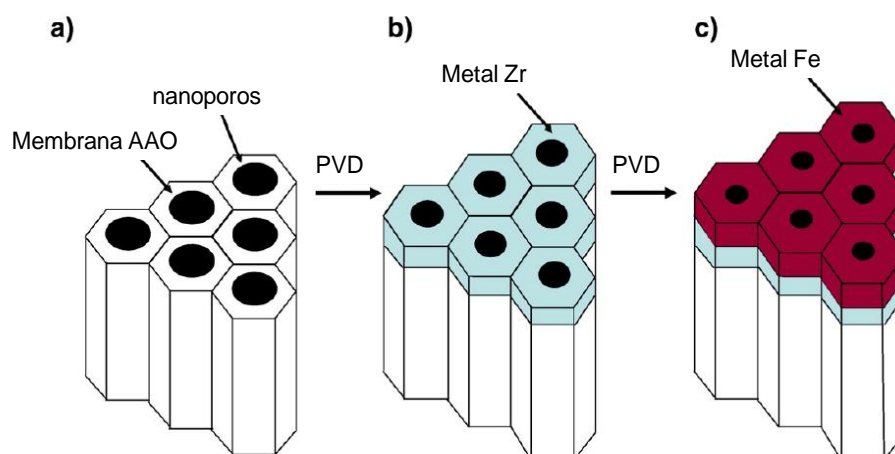


Figura 33. Proceso de fabricación de la bimembrana Fe/Zr sobre AAO. a) Membrana de alúmina, b) Membrana de Zr sobre Alúmina y c) Deposición de Fe sobre Zr/AAO para fabricar la multi-membrana Fe/Zr/AAO.

4.3.1. Detalles experimentales

Se han realizado deposiciones de una sola capa metálica y después de un estudio detallado de estas estructuras, se escogió el espesor más adecuado para realizar la deposición del segundo metal y fabricar la multi-membrana: Fe/Zr/AAO.

Una vez fabricada la multi-membrana, es posible aislar los metales depositados eliminando la membrana de AAO mediante un ataque básico (10 minutos en disolución de NaOH 0.5 M, a temperatura ambiente) [11].

Las deposiciones PVD de los metales sobre las membranas se han realizado a temperatura ambiente y a una presión constante de 10^{-5} Pa. Se realizaron bombardeando el blanco del metal (Fe o Zr de alta pureza 99.999%) con iones de Ar^+ a una presión de

0.1 Pa y la velocidad media de deposición fue de 2 nm/min. Se han escogido dos espesores diferentes para estas deposiciones: 40 y 500 nm.

En este estudio se han fabricado las siguientes estructuras nanoporosas: Fe/AAO, Zr/AAO, Fe/Zr/AAO y Zr/Fe/AAO.

4.3.2. Resultados de las multi-membranas obtenidas

Se caracterizaron de forma completa la composición y morfología de las tres estructuras. La morfología de las muestras obtenidas: Fe/AAO, Zr/AAO y Fe/Zr/AAO, ha sido analizada por microscopía electrónica FESEM y se han realizado además análisis de transformada de Fourier para observar el orden de simetría que posee cada estructura. Únicamente a efectos comparativos, se fabricó además otra multi-membrana Zr/Fe/AAO que ha sido estudiada y analizada de manera análoga a las anteriores. Por su parte, la caracterización química y la determinación de la estructura de las muestras se ha realizado por difracción de rayos X (XRD). Para un estudio más completo y adecuado de la composición de las multi-membranas a lo largo de sus capas, se ha empleado la Espectrometría Rutherford de Retrodispersión de iones (RBS).

4.3.2.1. Caracterización FESEM y FFT

Las imágenes FESEM (Figura 34) revelan que la deposición de Zr sobre la estructura porosa regular de la membrana, genera una réplica perfecta de dicha membrana, mientras que la deposición de Fe va enmascarando los poros a medida que aumenta el espesor depositado.

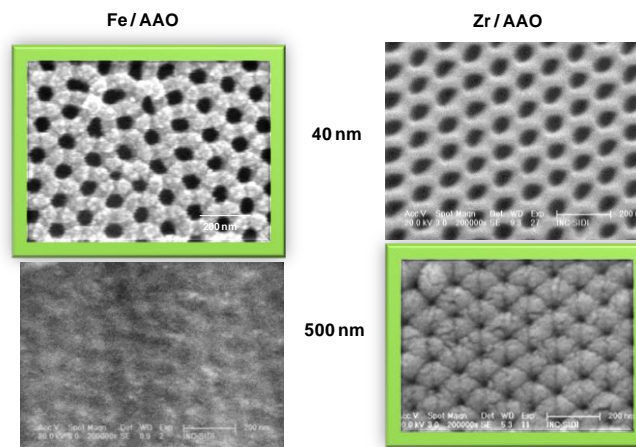


Figura 34. Imágenes FESEM de las membranas Fe/AAO y Zr/AAO de diferentes espesores. Se destacan en verde las membranas metálicas escogidas como base para la fabricación de las multi-membranas.

La Figura 34 muestra las imágenes FESEM correspondientes a la morfología de la superficie de las correspondientes deposiciones del metal. Se destacan en verde las membranas metálicas escogidas como base para la fabricación de las bimembranas. Como se puede observar, las estructuras obtenidas después de la deposición de Zr metal son en los dos casos una réplica de la plantilla AAO (Figura 35a). El Zr, se organizó de forma hexagonal sobre la plantilla en ambos casos, como muestran las imágenes FESEM. Por el contrario, solo en el caso de la membrana de hierro de 40 nm de espesor se puede observar con claridad la estructura hexagonal perteneciente a la plantilla de AAO. La evolución de las dimensiones de los poros de estas membranas metálicas frente al espesor total indica claramente la diferencia que existe entre la adherencia del Zr a la plantilla AAO y la adherencia del Fe a la AAO. Mientras que el Fe rápidamente cubre las dimensiones de los poros de AAO, el Zr depositado mantiene la estructura de la membrana porosa, hasta valores de alto espesor de Zr. Para poder catalizar los nanotubos de carbono, un espesor de 40 nm de Fe es suficiente, mientras que para mantener la estructura intacta durante el tratamiento térmico, es mejor el mayor espesor de Zr conseguido, siempre que se mantenga la estructura hexagonal ordenada. Por ello,

se realizó un análisis más en detalle de estas dos membranas, Fe (40 nm)/AAO y Zr (500 nm)/AAO, incluyendo además a efectos comparativos una imagen FESEM de las mismas dimensiones de la plantilla de AAO empleada (Figura 35).

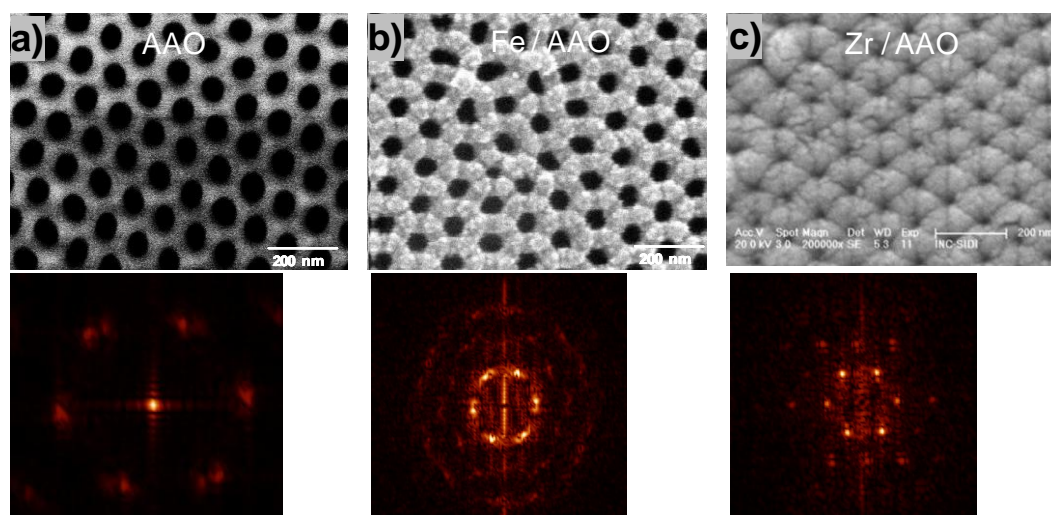


Figura 35. Imágenes FESEM a) de la membrana de AAO utilizada como plantilla, b) deposición de 40 nm de Fe metálico y c) deposición de 500 nm de Zr metálico. Los correspondientes análisis FFT se presentan en cada caso.

En la Figura 35 se presentan las imágenes FESEM anteriormente descritas y sus respectivas transformadas de Fourier (FFT). El análisis FFT, realizado mediante el software WSxM de Nanotec, muestra claramente la existencia en todos los casos de simetría hexagonal. Tras la deposición de los metales Fe y Zr sobre AAO, la distancia entre los poros es de 100 nm, la misma que la existente en la plantilla AAO. Sin embargo, se puede observar una reducción parcial del diámetro de poro, en función del espesor y de la naturaleza del metal depositado en la plantilla.

De esta manera, el tamaño de los poros de la membrana Fe (40 nm)/AAO (Figura 35b) se ha reducido ligeramente desde 60 nm (en el AAO) a aproximadamente 50 ± 4 nm, mientras que el tamaño de poro de la membrana Zr (500 nm)/AAO (Figura 35c) es 36 ± 5 nm. La disminución del tamaño de poro es debido a la incorporación del metal no sólo en la superficie de la plantilla, sino también en las paredes internas del poro, y este

hecho depende del espesor depositado. Asimismo la naturaleza del material es muy determinante en esta reducción del tamaño de poro. Como se puede apreciar en la Figura 34, al depositar 500 nm de Zr sobre AAO, la estructura hexagonal porosa es claramente observable; mientras que al depositar 500 nm de Fe, los poros aparecen cerrados prácticamente en su totalidad.

Según los parámetros observados se fabricó la multi-membrana metálica: Fe (40 nm)/Zr (500 nm)/AAO. La Figura 36 muestra la imagen FESEM de la superficie de la bimembrana. Como puede observarse, la morfología porosa se mantiene y el diámetro de los poros disminuye de nuevo desde 36 nm (Figura 35c) a 20 ± 5 nm (Figura 36). La simetría hexagonal se caracteriza tras el análisis FFT representado también en la misma figura.

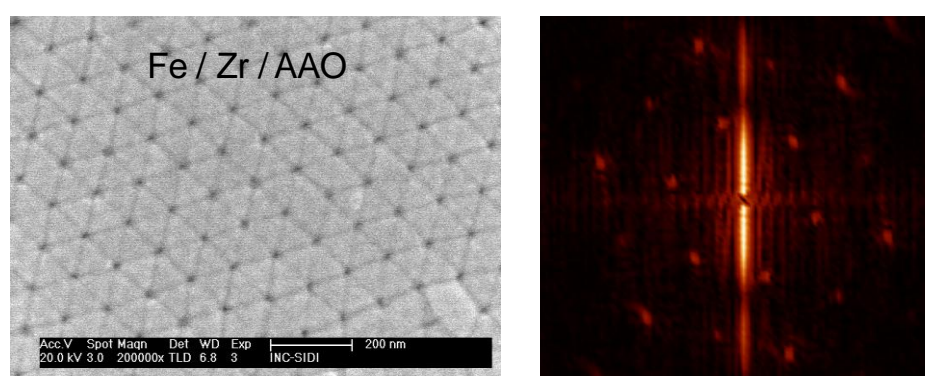


Figura 36. Imagen FESEM de la multi-membrana Fe (40 nm)/Zr (500 nm)/AAO y su correspondiente análisis FFT.

Únicamente a efectos comparativos se fabricó también una multi-membrana: Zr (40 nm)/Fe (40 nm)/AAO. La Figura 37 muestra la imagen FESEM de la superficie de la multi-membrana. Como puede observarse, igual que en el caso anterior, la morfología porosa se mantiene y el diámetro de los poros disminuye de nuevo desde 50 nm (Figura

35b) a 40 ± 4 nm (Figura 37). La simetría hexagonal se caracteriza tras el análisis FFT representado también en la misma figura.

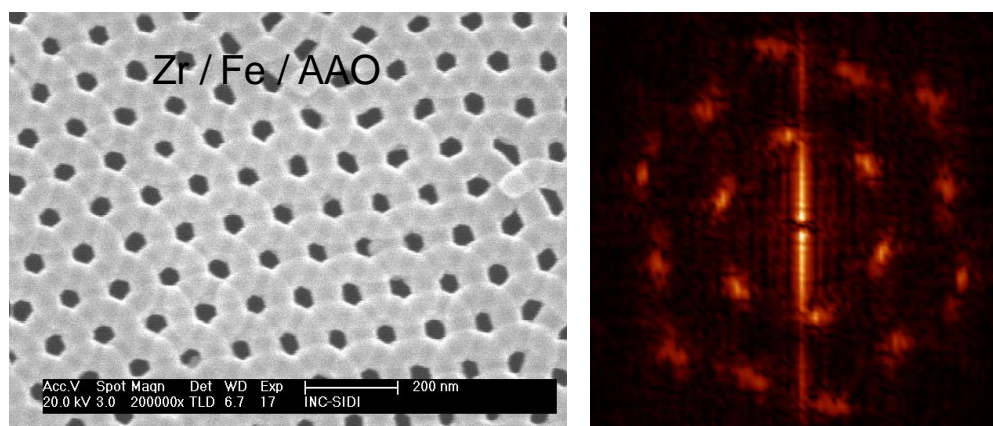


Figura 37. Imagen FESEM de la multi-membrana Zr (40 nm)/Fe (40 nm)/AAO y su correspondiente análisis FFT.

4.3.2.2. Caracterización Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

Se ha realizado un estudio complementario mediante la espectrometría de Rutherford (del inglés Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) de la composición de las diferentes intercaras de las multi-membranas fabricadas. El análisis RBS nos permite determinar el perfil real de profundidad según la composición atómica.

El análisis RBS, es una técnica no destructiva que puede resolver de forma precisa las finas intercaras depositadas por bombardeo de iones [12]. La Figura 38 muestra los espectros RBS experimental y simulado para ambas multi-membranas. Los puntos representan los datos experimentales, mientras que la línea continua muestra el ajuste simulado como se indica por el software SIMNRA [13]. Un primer análisis cualitativo se obtiene a partir de la asimetría y las colas largas observadas para los picos metálicos en los espectros RBS. Este hecho nos indica el distinto proceso de llenado de los poros durante las dos deposiciones de los metales. El análisis RBS proporciona un modelo de

crecimiento de las bimembranas metálicas. Curiosamente, la multi-membrana de Fe/Zr/AAO y la de Zr/Fe/AAO siguen diferentes comportamientos.

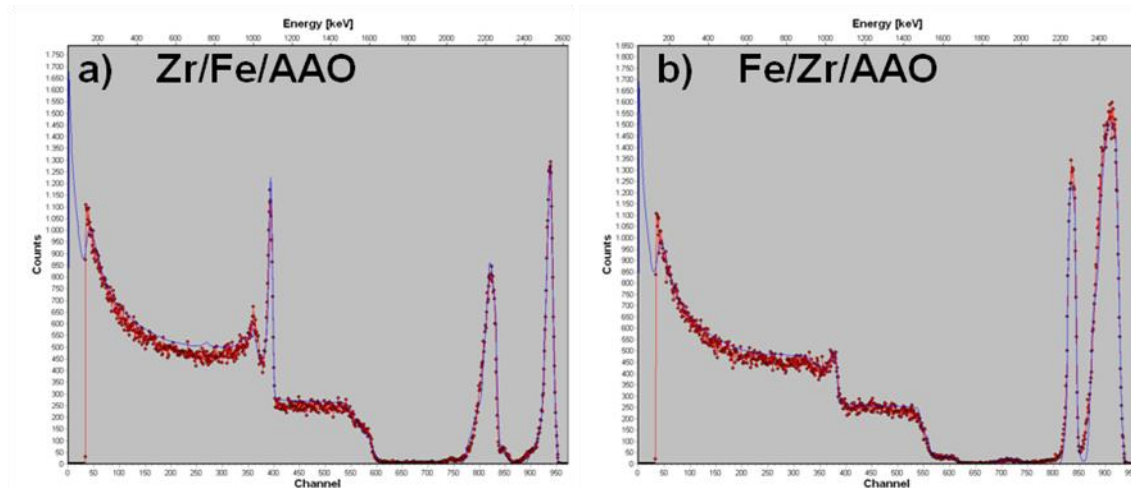


Figura 38. Espectros RBS (puntos) y simulación (línea continua) de a) Zr (40 nm)/Fe (40 nm)/AAO y b) Fe (40 nm)/Zr (500 nm)/AAO.

Una caracterización cuantitativa de los espectros RBS precisa conocer la densidad real del material, para transformar la densidad superficial determinada por RBS a espesor del material. Para obtener estos factores, se crecieron láminas continuas de Fe y Zr sobre Si y se realizaron también medidas por RBS de ellas (no mostrados aquí). El análisis cuantitativo de estas películas continuas confirma el espesor depositado de cada elemento mediante la aplicación de las densidades respectivas en volumen del Fe y del Zr. Utilizando estos valores, se obtienen espesores de 40 nm y 500 nm, respectivamente, para Fe y Zr crecidos sobre Si; valores que concuerdan con el espesor determinado mediante el perfilómetro Talystep.

Sin embargo, la estructura porosa de las membranas requiere un estudio más complejo. Siguiendo el mismo proceso de análisis, se observa en las Figura 39 y Figura 40 que los espesores no coinciden con los obtenidos de las láminas delgadas depositadas sobre Si. La discrepancia entre los datos simulados y experimentales es debida a varios factores.

En estos cálculos se debe considerar la orientación de alineación, puesto que dependiendo de ella, las densidades de superficie atómica son distintas. Se han realizado varios estudios para determinar los efectos de la canalización en materiales porosos. Razpert et al. [14] llegaron a la conclusión de que la densidad efectiva de la superficie atómica de las membranas de alúmina nanoporosas, es entre cuatro y cinco veces inferior a la de Al_2O_3 en volumen. Este hecho dificulta la determinación exacta de la profundidad de estas membranas analizadas por RBS. Sin embargo, un estudio comparativo de ambas multi-membranas determina claramente las diferencias del proceso de deposición y adherencia de los distintos materiales (Figura 39 y Figura 40). Las figuras presentan las respectivas concentraciones atómicas (% número atómico) de Zr, Fe, Al, O, Ni y Ar frente a la profundidad para ambas multi-membranas Zr/Fe/AAO y Fe/Zr/AAO.

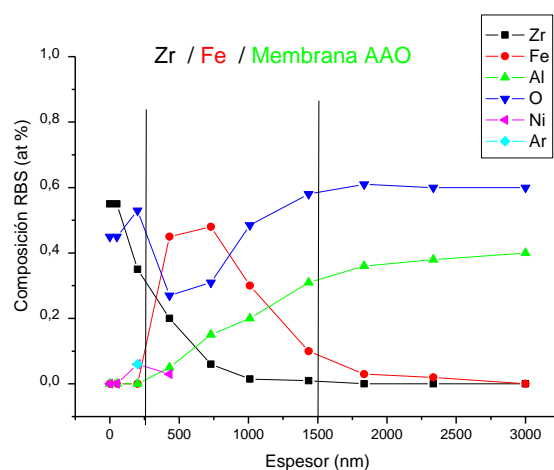


Figura 39. Concentraciones atómicas (at. %) de Zr, Fe, Al, O, Ni y Ar en función de la profundidad de la multi-membrana Zr (40 nm)/Fe (40 nm)/AAO.

Análisis RBS de la multi-membrana Zr (40 nm)/Fe (40 nm)/AAO:

En la 1ª capa de Zr, se puede detectar que el zirconio está bastante oxidado en la superficie y que esta capa tiene un $\text{espesor}_{\text{RBS}}$ de 40 nm. La disminución del Zr presenta

una prolongada cola, indicando que el Zr penetra en la segunda capa de Fe. En esta primera capa no se detecta el aluminio, lo que significa que el Zr se adapta bien a la capa de Fe.

En la 2ª capa de Fe, se observa un $\text{espesor}_{\text{RBS}}$ de 80 nm. El Fe podría no estar oxidado, pues el oxígeno presente parece concordar bien con las proporciones de Zr y Al, ambos elementos oxidados (ZrO_2 y Al_2O_3). La intercara Fe/AAO no es abrupta indicando que el Fe penetra en la capa de alúmina de forma más pronunciada que el Zr en el Fe.

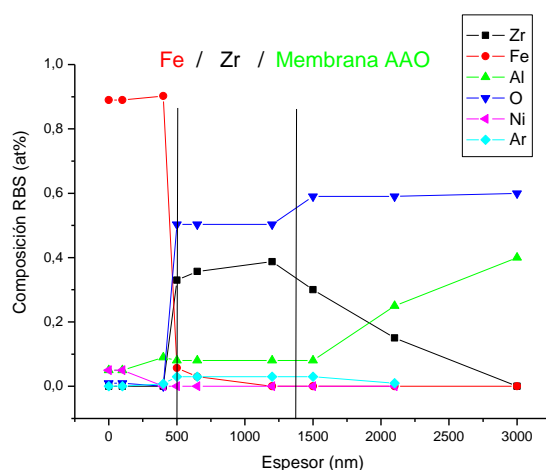


Figura 40. Concentraciones atómicas (at. %) de Zr, Fe, Al, O, Ni y Ar en función de la profundidad de la multi-membrana Fe (40 nm)/Zr (500 nm)/AAO.

Análisis RBS de la multi-membrana Fe (40 nm)/Zr (500 nm)/AAO:

En la 1ª capa de Fe, podemos deducir que el hierro es metálico en la superficie (con impurezas de Ni, procedentes de la cámara de deposición). Esta capa tiene un $\text{espesor}_{\text{RBS}}$ de 80 nm y presenta una intercara muy abrupta. El aluminio se observa desde el principio lo que nos indica que el Fe no se adhiere de manera adecuada sobre el Zr.

En la 2ª capa de Zr, se detecta una capa gruesa de Zr oxidado, cuyo espesor_{RBS} es 200 nm, donde se implanta Ar durante la larga deposición. Se ve una cantidad constante de Al en esta capa. Parece ser que el Zr se adhiere a la alúmina más que el Fe a la alúmina.

Los análisis RBS descritos han resultado de gran utilidad para la determinación del perfil real de profundidad a partir de la composición atómica. Dicho análisis determina las diferencias en la composición de las membranas sintetizadas. Tal y como se ha descrito, las multi-membranas Zr/Fe/AAO y Fe/Zr/AAO siguen comportamientos diferentes.

La multi-membrana Fe/Zr/AAO posee propiedades muy prometedoras para la síntesis en estructuras ordenadas de nanotubos de carbono: el Fe se mantiene en carácter metálico en la primera capa y el Zr de gran espesor, que se encuentra en la segunda capa, conserva la estructura nanoporosa. Además, es un material de alta resistencia térmica, por ello muy útil como base de la bimembrana que se quiere fabricar.

Se eliminó la membrana de alúmina de esta muestra por el procedimiento ya descrito y se depositó la bimembrana metálica sobre un sustrato de silicio, sujetándola mediante puntos de pintura de plata. Sin embargo, al realizar un tratamiento térmico previo a la muestra para observar como el catalizador se fundía y depositaba sobre el sustrato de silicio, nos dimos cuenta de que aunque el zirconio mantenía perfectamente la estructura, el hierro fundido no penetraba en los poros de la membrana hasta depositarse. Por ello no se pudieron realizar síntesis de nanotubos de carbono con estas bimembranas.

El trabajo realizado no se reflejó en una apropiada síntesis de nanotubos, sin embargo, mediante esta técnica de fabricación de bimembranas observamos que para los diferentes metales, el mecanismo de deposición sobre la membrana de alúmina era diferente. Por lo tanto, se desarrolló en paralelo, un estudio de estas deposiciones con

metales de niobio y hafnio [15], lo cual dio lugar a un artículo sobre estas membranas metálicas, cuya referencia se incluye al final de este capítulo.

4.4. Conclusiones

- Se han fabricado membranas de óxido de aluminio, por oxidación anódica del aluminio. Estas membranas nanoporosas tienen una estructura hexagonal.
- Se han sintetizado nanotubos de carbono, empleando como plantillas membranas de óxido de aluminio de estructura altamente ordenada y hexagonal, depositadas sobre Si.
- Para la síntesis de nanotubos se ha empleado la técnica CVD, el catalizador de hierro metálico depositado por “sputtering” y etileno como fuente de carbono.
- Se han crecido membranas de alúmina directamente sobre sustratos de Si, aunque la regularidad y porosidad de estas membranas no es adecuada para la síntesis de nanotubos.
- Se han sintetizado membranas metálicas de hierro y zirconio de diferentes espesores. Posteriormente, se han sintetizado bimembranas de estos mismos materiales que mantenían la estructura nanoporosa hexagonal. Se ha determinado que para los distintos metales, el mecanismo de deposición sobre la membrana de alúmina es diferente.

4.5. Bibliografía

- 1.- Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi. *“Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source”*. Chemical Physics Letters. 236, 419. **1995**.
- 2.- Xin Wang, Gao-Rong Han. *“Fabrication and characterization of anodic aluminum oxide template”*. Microelectronic Engineering 66, 166–170. **2003**.
- 3.- B.J.Hinds, N.Chopra, T.Rantell, R.Andre ws, V.Ga valas, and L.G.Bachas. *“Aligned multiwalled carbon nanotube membranes”*. Science 303, 62. **2004**.
- 4.- Klinke, C; Bonard, JM; Kern, K. *“Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotube films”*. SURFACE SCIENCE 492 Issue: 1-2; 195-201. **2001**.
- 5.- Stokroos I, Kalicharan D, Van Der Want JJ, Jongebloed WL. *“A comparative study of thin coatings of Au/Pd, Pt and Cr produced by magnetron sputtering for FE-SEM”*. Journal of Microscopy, 189(Pt 1):79-89.**1998**.
- 6.- S.Y. Jeong, M.C. an, Y.S. Cho, D.J. Kim, M.C. Paek, K.Y. Kang. *“Preparation of anodic aluminum oxide templates on silicon substartes for growth of ordered nano-dot arrays”*. Current Applied Physics 9; S101-S103. **2009**.
- 7.- S.Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, S. Hishita, and K. Kurashima. *“Fabrication of self-organized titania nanostructures on glass by combined Anodization”*. Journal of The Electrochemical Society 152 (3) B116-B124. **2005**.
- 8.- Hong, SW; Kim, KH; Jung, HK; Kim, D; Lee, HW. *“Simultaneous growth of graphene and vertically aligned single-walled carbon nanotubes at low temperature by*

chemical vapor deposition". JOURNAL OF CERAMIC PROCESSING RESEARCH
13 Issue: 1, S154-S157. **2012**.

9.- Huang, L; Lau, SP; Zhang, YB; Tay, BK; Fu, YQ. "*The synthesis of carbon nanotubes and zirconium carbide composite films on a glass substrate*". NANOTECHNOLOGY Volume: 15 Issue: 5 Pages: 663-666. **2004**.

10.- Savchenko, AM; Vatulin, AV; Morozov, AV; Kulakov, GV; Ershov, SA; Laushkin, AV; Maranchak, SV; Konovalov, YV; Malamanova, EK. "*Zirconium alloys matrix as innovative material for composite fuel*". PROGRESS IN NUCLEAR ENERGY 57, Pages: 138-144. **2012**.

11.- Xiao Xia Sun; Jian Liang; Jun Fu Zhao; Qiang Ma; Bing She Xu. "*Preparation of alumina nanowires, nanorods, and nanowalls by chemical etching*". Applied Physics A: Materials Science & Processing 98, 2; 263-7. **2010**.

12.- Feldman, L.C.; Mayer, J.W. "*Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*". **1986**.

13.- Matej Mayer. "*SIMNRA User's Guide*". Version 5.0. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, **1997-2002**.

14.- Razpet, A; Possnert, G; Johansson, A; et al. "*Ion transmission and characterization of ordered nanoporous alumina*". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 222; 593–600. **2004**.

15.- C. Morant, F. Márquez, T. Campo, J.M. Sanz, E. Elizalde. "*Niobium and hafnium grown on porous membranes*". Thin Solid Films 518, 6799–6803. **2010**.

5.Capítulo 5

Síntesis de nanotubos de carbono con catalizadores de cobalto y molibdeno

Debido a las dificultades que aparecieron en el transcurso de la síntesis de nanotubos de carbono usando membranas nanoporosas como plantillas para depositar los catalizadores, se cambió el procedimiento de síntesis de nanotubos, modificando el catalizador, la deposición del mismo y la temperatura de crecimiento. El método escogido es una deposición denominada en inglés “dip coating” que consiste en la inmersión de los sustratos dentro de dos disoluciones: la primera de acetato de molibdeno y la segunda de acetato de cobalto [1]. De acuerdo con la literatura [2] el molibdeno no actúa como catalizador, sino que forma una capa de óxido, que previene la agregación de las nanopartículas metálicas de cobalto durante el tratamiento térmico

CVD. El cobalto es el catalizador real, las nanopartículas metálicas de Co son las responsables del crecimiento de los nanotubos.

5.1. *Detalles experimentales*

El procedimiento de preparación de los catalizadores ha sido descrito anteriormente en múltiples artículos [3 y 4]. En este método se emplean disoluciones de acetato de Mo^{II} y Co^{II} , depositadas por inmersión sobre los sustratos mediante el siguiente procedimiento: se disuelven cada una de las sales de $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ y $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en etanol absoluto. La concentración final deseada se obtiene disolviendo en 100 mL de etanol 0.02 g de la sal de Mo^{II} y para la siguiente concentración 0.04 g de la sal de Co^{II} . Ambas disoluciones se agitan durante 2 horas y se mantienen protegidas de la luz para evitar su fotodescomposición.

Los sustratos empleados para el crecimiento fueron obleas de Si y láminas de cuarzo fundido ($20.0 \times 10.0 \text{ mm}^2$). Todos los sustratos fueron previamente limpiados con alcohol isopropílico y posteriormente secados en un horno a 70°C durante una hora.

El proceso de “dip coating” se realiza introduciendo el sustrato verticalmente en la disolución del catalizador a una velocidad constante y posteriormente retirándolo a la misma velocidad.

La deposición del catalizador en los sustratos se realiza en dos pasos: en el primero se sumergen los sustratos en la disolución de acetato de Mo^{II} durante 10 segundos y posteriormente se calcinan en un horno al aire a 400°C durante 20 min. En el segundo paso se introducen los sustratos, previamente enfriados a temperatura ambiente, en la disolución de acetato de Co^{II} y se repite el mismo proceso de calcinación. La finalidad

del proceso de calcinación es eliminar cualquier resto orgánico, además de oxidar los metales. De esta forma, Mo y Co han sido depositados como óxidos sobre los sustratos.

El óxido de Mo se emplea en realidad como co-catalizador, puesto que previene la agregación de las nanopartículas metálicas de Co, formadas durante el posterior tratamiento térmico de CVD a 800°C, siendo estas las responsables catalíticas del crecimiento de SWNT.

Este nuevo método empleado para producir los nanotubos está basado en los trabajos publicados por Murakami et al [3], con una simplificación: solamente se realizó vacío en el sistema al principio de la reacción (Figura 41). Consta igualmente (como el método de síntesis anterior) de cuatro etapas: calentamiento, activación del catalizador, crecimiento de nanotubos y enfriamiento. Para este tipo de síntesis de nanotubos, se ha empleado el sistema CVD térmico previamente descrito, evacuado mediante una bomba mecánica hasta una presión de 10^{-2} Pa. Después de 15 minutos se detiene la bomba mecánica y se introduce en el sistema un flujo de gases consistentes en una mezcla de nitrógeno (90 %) e hidrógeno (10 %) con un caudal de 300 cm³/min. Simultáneamente, el reactor de cuarzo se calienta a una velocidad de 10°C/min hasta 800°C (Figura 42, Etapa 1: calentamiento) y los sustratos son mantenidos a esta temperatura durante 10 minutos para asegurar la reducción completa de los óxidos a la forma metálica (Figura 42, Etapa 2: activación del catalizador). En esta etapa se eliminan los óxidos formados en las calcinaciones a 400°C, obteniendo partículas metálicas de tamaño nanométrico, aptas para actuar como semillas de los nanotubos de carbono. Posteriormente se reajustan las condiciones: el flujo de N₂-H₂ se detiene y se introduce durante 5 minutos una mezcla de hidrógeno (10%) y nitrógeno (90%) saturada con etanol (99.5%) a una velocidad de 200 cm³/min (Figura 42, Etapa 3: crecimiento). Para finalizar la síntesis, el

horno se enfría mediante una corriente de nitrógeno ($300 \text{ cm}^3/\text{min}$) hasta temperatura ambiente (Figura 42, Etapa 4: enfriamiento).

Como en el crecimiento anterior, cada uno de los gases empleados en el sistema cumple una función dentro de la síntesis:

- El argón es un gas inerte, que actúa como disolvente de la reacción.
- El hidrógeno reduce los óxidos de molibdeno y cobalto a su forma metálica, antes de comenzar el proceso de descomposición del precursor de carbono (e.d. activa el catalizador) y retrasa el estado de inactividad de la partícula catalítica.
- El etanol es la fuente de carbono. Se descompone térmicamente en radicales y carbono atómico, así estos átomos de carbono llegan a la superficie del catalizador y van formando la estructura cristalina del nanotubo. Por ello esta técnica de síntesis se denomina “Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition” (ACCVD).

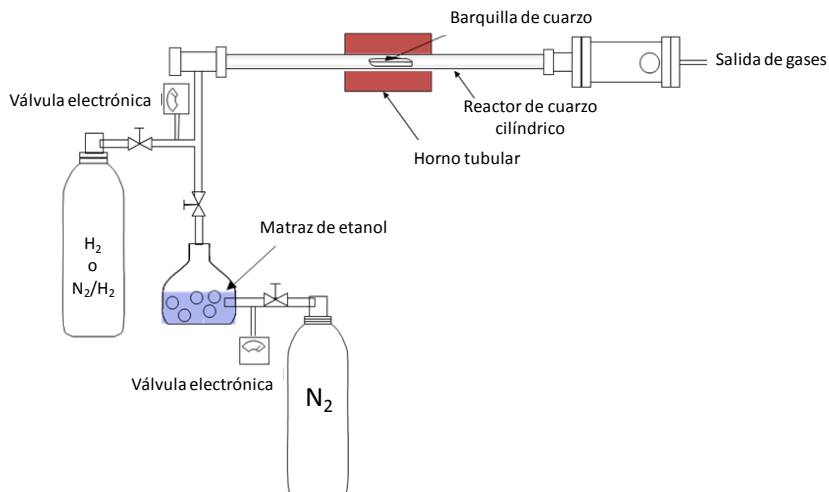


Figura 41. Sistema CVD con etanol como fuente de carbono.

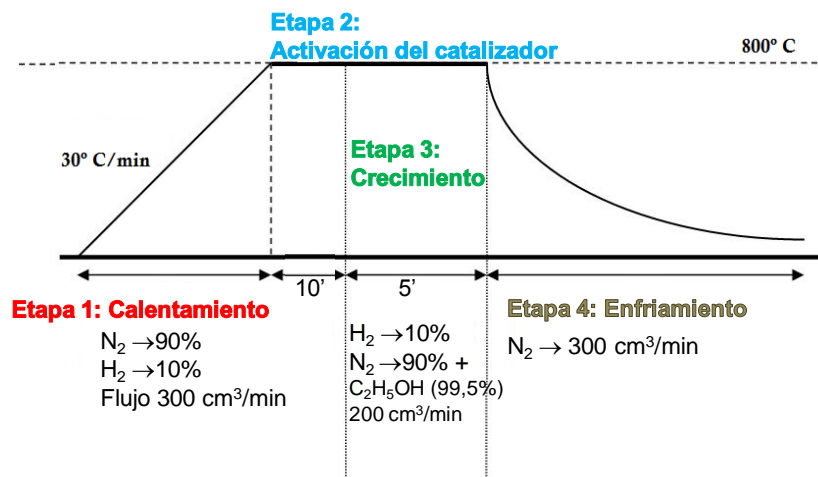


Figura 42. Síntesis de nanotubos para el crecimiento con catalizador de cobalto.

5.2. Resultados

El estudio de la morfología, el alineamiento y las principales características de los nanotubos sintetizados y purificados se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM), de transmisión (HRTEM), termogravimetría (TGA), adsorción de nitrógeno (BET) y finalmente Raman.

5.2.1. Caracterización por FESEM y HRTEM

Mediante esta síntesis se ha conseguido, tal y como se puede ver en la Figura 43, que los nanotubos crezcan verticalmente en la superficie de los sustratos. El crecimiento muestra aglomerados de nanotubos que presentan un diámetro medio de 30 nm . La longitud de los nanotubos es de $5\text{ }\mu\text{m}$ para 5 min de crecimiento, aunque esta longitud depende del proceso de síntesis (flujo de N_2 -etanol, temperatura y catalizador).

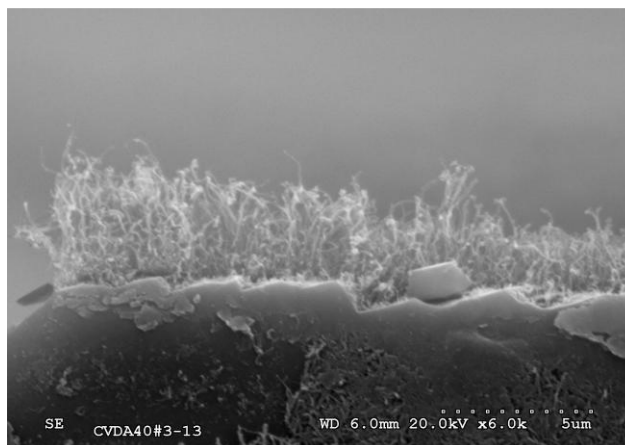


Figura 43. Imagen FESEM de los nanotubos perfectamente alineados.

Por su parte, la microscopía electrónica de transmisión (Figura 44) revela la existencia de pequeños agregados de SWNT, sin presencia de ningún nanotubo de pared doble, ni múltiple. Estos nanotubos han crecido perpendiculares a la superficie del sustrato, mostrando diámetros homogéneos de aproximadamente 1.2 nm (ampliación de la Figura 44a). Estos agregados se forman por asociación de un número constante de SWNT (20 aproximadamente). E. Einarsson et al. [5] observaron resultados similares durante la síntesis de nanotubos en sustratos de cuarzo en condiciones de vacío. En ese estudio, los agregados estaban formados por no más de 10 SWNT unidos longitudinalmente por toda la superficie. La unión que se produce entre los nanotubos es debida a la presencia de una ligera capa de carbono amorfo, lo cual es fácilmente comprobable en las imágenes de HRTEM (Figura 44a). Este carbono amorfo puede ser eliminado mediante un tratamiento suave en ultrasonidos en una disolución 4:1, etanol: alcohol isopropílico. La Figura 44b muestra los SWNT perfectamente separados, liberados de la envoltura de C amorfo tras el tratamiento por ultrasonidos.

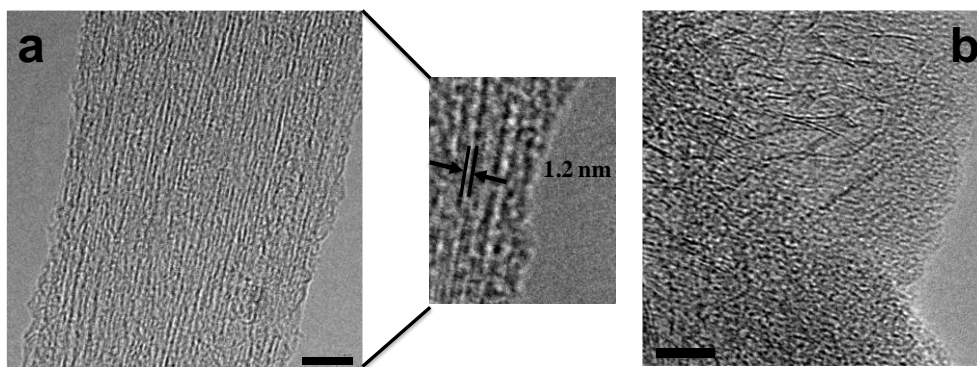


Figura 44. Imágenes de HRTEM a) los nanotubos formando aglomerados y b) los nanotubos perfectamente separados.

5.2.2. Caracterización por termogravimetría (TGA) y adsorción de nitrógeno tipo BET

La presencia de impurezas (carbono amorfo) en los materiales sintetizados de esta forma, fue estudiada además por termogravimetría, TGA. La Figura 45 muestra el perfil termogravimétrico de los nanotubos recién sintetizados. La pérdida de peso dentro de un amplio rango de temperaturas (100-750°C) es bastante pequeña, lo cual indica que una muy pequeña cantidad de carbono amorfo está presente en la muestra, como se observa en la ampliación de la Figura 44a de HRTEM.

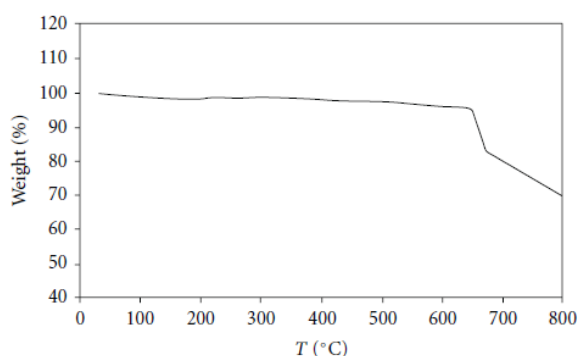


Figura 45. Perfil termogravimétrico de los nanotubos.

Las dimensiones de los SWNT sintetizados han sido evaluadas mediante las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77K tipo BET. En la Figura 46 se representa la media de dos isothermas de adsorción experimentales. Para aplicar la ecuación de isothermas tipo

BET a datos de adsorción reales, habitualmente se emplea esta ecuación en forma lineal en la región $0.05 < x < 0.4$ de la isoterma, donde (I) — es la relación entre la presión de adsorción de equilibrio (P) y la presión de vapor del material adsorbido (P_0) [6]. El área superficial específica se calcula mediante la ecuación BET, representada en la Figura 46 [6-8].

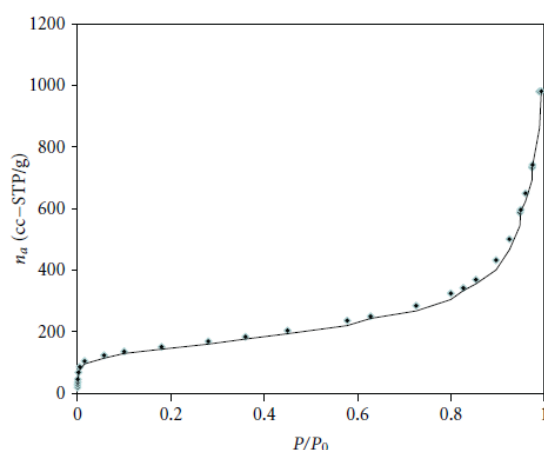


Figura 46. Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77 K de los nanotubos.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los datos de adsorción de los nanotubos de pared simple. Estos presentan un área superficial específica de $530 \text{ m}^2/\text{g}$, un valor relativamente alto. Existen dos métodos de cálculo del volumen de microporo mediante los datos de adsorción: según las ecuaciones lineales de Dubinin [6, 8, 9] y de Langmuir [6, 10]. Una media de los resultados de ambas ecuaciones resulta en un volumen medio de microporo de $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$. En la tabla se muestra también el valor calculado de la distribución del tamaño de poro de los nanotubos, según el modelo de Saito-Foley (SF) y según la teoría funcional de la densidad no local “Non Local Density Functional Theory” (NLDFIT).

	S_{BET} (m^2/g)	$W_{\text{MP}}^{\text{Dubinin}}$ (m^2/g)	$W_{\text{MP}}^{\text{LT}}$ (cm^3/g)	$D_{\text{mode}}^{\text{SF}}$ (nm)	$D_{\text{mode}}^{\text{NLDFT}}$ (nm)
SWNT	530	0.22	0.20	1.3	1.4

Tabla 1. Medidas de los parámetros de adsorción.

Las distribuciones de poros correspondientes a los cálculos según el modelo de Saito-Foley y según la NLDFT se muestran en la Figura 47a y b respectivamente.

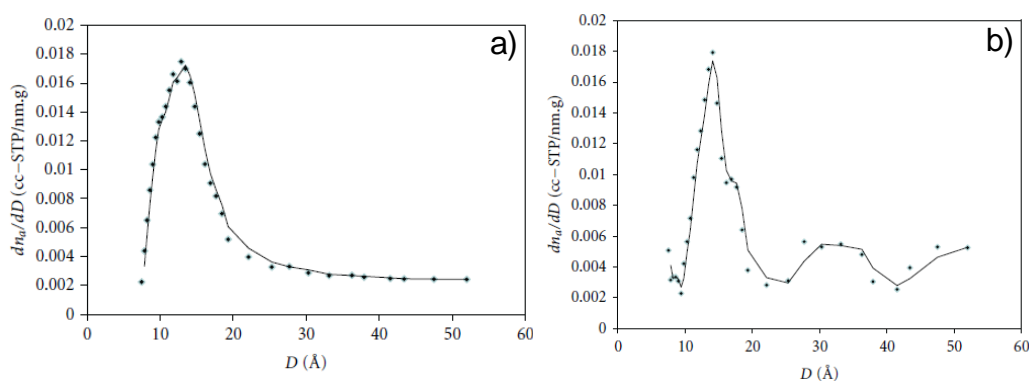


Figura 47. Distribución del tamaño de poro de los SWNT a) Saito-Foley y b) NLDFT.

En los gráficos obtenidos se puede observar que los agregados de SWNT muestran una ligera heterogeneidad de tamaños de poro, aunque coinciden con un máximo, para 1.35 nm de diámetro. Estos resultados muestran inequívocamente la ausencia de mesoporosidad en la muestra. Todos estos resultados confirman el diámetro previamente por HRTEM. Mediante esta técnica de adsorción, y según lo observado experimentalmente, los materiales de alta pureza tienen distribuciones de tamaño de poro mucho más estrechas que aquellos que presentan cantidades apreciables de otras estructuras de carbono, por lo tanto, éstos SWNT son materiales de muy alta pureza.

5.2.3. Caracterización Raman

Los resultados Raman se han realizado empleando un diodo laser de 785 nm, debido a que los espectros correspondientes a fuentes láser de 633 y 514 nm mostraban en la

región Raman por debajo de 300 cm^{-1} unas señales muy débiles. Esta región (por debajo de 300 cm^{-1}) es donde se encuentran los modos de vibración radial, del inglés “Radial Breathing Modes” (RBM) de los SWNT [11]. Los nanotubos crecidos por el método aquí descrito, se excitan resonantemente con el láser de 785 nm . La Figura 48 muestra el espectro Raman de los SWNT crecidos sobre Si. Los SWNT excitados con esa frecuencia láser, muestran las típicas bandas Raman: banda G a 1594 cm^{-1} , banda D a 1296 cm^{-1} , banda G' a 2580 cm^{-1} y los modos RBM en la región baja del espectro. La alta intensidad del cociente G/D indica inequívocamente una gran pureza de los SWNT. El espectro Raman RBM de los diferentes modos de vibración puede ser correlacionado con el diámetro de los SWNT, empleando la fórmula empírica [12] $d=248/\text{RBM}$, donde RBM se refiere al número de onda en cm^{-1} y d es el diámetro en nm. El diámetro determinado por esta aproximación muestra unos valores entre 0.9 y 1.2 nm , que concuerdan perfectamente con las dimensiones medidas por HRTEM y por adsorción de nitrógeno. Por otra parte, la resonancia observada en la región RBM puede ser perfectamente relacionada con la presencia de pequeños agregados formados aparentemente por un número constante de SWNT, según lo observado por HRTEM. De esta manera, el contacto entre los SWNT puede ser responsable de la atenuación de los modos Raman RBM, y por lo tanto de la resonancia observada en la región RBM. En la Figura 48b se muestra el espectro Raman de los SWNT crecidos sobre cuarzo y depositados sobre Si, después de su dispersión. En la Figura 48c se pueden observar los SWNT crecidos sobre Si, pero después de su dispersión y deposición sobre vidrio. Las variaciones observadas en la región RBM con respecto a los recién sintetizados, pueden ser atribuidas a un diferente grado de agregación de los nanotubos. Particularmente, se ha descrito que la intensidad de la banda centrada en torno a 269 cm^{-1} puede ser usada para comprobar la agregación de los nanotubos [13]. El hecho es que esta banda

característica es prácticamente inexistente en los nanotubos dispersos, mientras que aumenta con el nivel de agregación. En el inserto de la Figura 48 se ve claramente como la intensidad de esta banda disminuye drásticamente en el caso de los nanotubos dispersos. El perfil de la region RBM es similar en los espectros b y c, indicando una distribución similar de los diámetros de los nanotubos dispersos. Sin embargo, en la deposición de nanotubos sobre vidrio (Figura 48c) toda la región RBM es más intensa que la de los depositados sobre Si (Figura 48b), para la misma intensidad de la banda G en ambos espectros. Debido a la singular “resonancia” originada en los modos RBM (transiciones ópticas de los nanotubos por la energía de excitación láser), la gran intensidad global de los RBM en el espectro c podría ser atribuida: a la mejor condición de “resonancia” en este último caso, o a la gran cantidad de nanotubos presentes en el punto del láser.

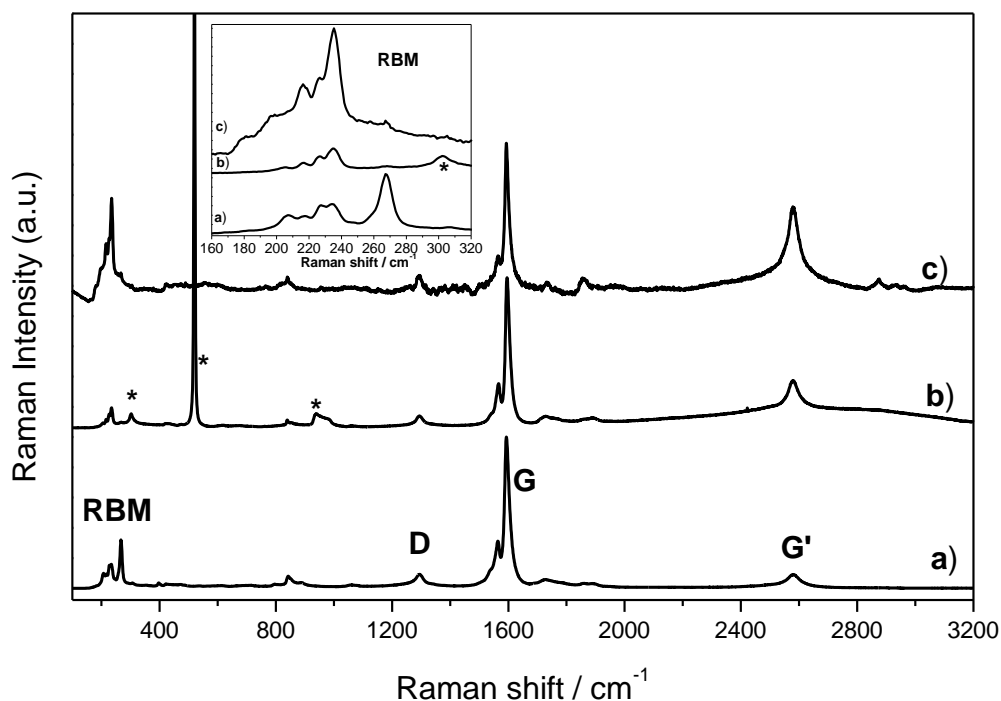


Figura 48. Espectro Raman a) de los nanotubos crecidos sobre Si, b) de los nanotubos crecidos sobre cuarzo, dispersos y depositados sobre Si y c) de los nanotubos crecidos sobre Si, dispersos y depositados sobre vidrio. *Bandas del Si. Se han eliminado las bandas anchas del vidrio. El inserto corresponde a un

espectro aumentado de las regiones RBM. Todos los espectros se han normalizado a la altura de la banda G. Excitación laser 785 nm.

5.3. Conclusiones

- Se han obtenido nanotubos de carbono de pared simple verticalmente alineados empleando el proceso de “Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition” (ACCVD).
- Se emplean como catalizadores disoluciones de acetatos de Co y Mo, depositadas sobre los sustratos por el método de “dip coating”.
- Se han simplificado las condiciones experimentales con el proceso ACCVD, para que sea menos costoso y escalable hacia una mayor producción de SWNT de alta calidad.
- Estos nanotubos están organizados en pequeños agregados homogéneos, de 30 nm de diámetro formados por la asociación de no más de 20 unidades. La presencia de estos agregados ha sido confirmada por HRTEM y Raman.
- Se han conseguido eliminar los restos de carbono amorfo mediante un tratamiento suave en ultrasonidos en una disolución etanol: alcohol isopropílico, 4:1.
- Los nanotubos de pared simple sintetizados presentan una muy alta pureza y 1.3 nm de diámetro.

5.4. Bibliografía

- 1.- Minghui Hua, Yoichi Murakamib, Masaru Oguraa, Shigeo Maruyamab, Tatsuya Okubo. “*Morphology and chemical state of Co–Mocatalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates*”. Journal of Catalysis 225, Issue 1, 230–239. **2004**.
- 2.- Hisashi Sugime, Suguru Noda, Shigeo Maruyama, Yukio Yamaguchi. “*Multiple “optimum” conditions for Co–Mo catalyzed growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests*”. Carbon 47, Issue 1, 234–241. **2009**.
- 3.- Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama. “*Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates*”. Chem. Phys. Lett. 377, 49-54. **2003**.
- 4.- Fouquet, M; Hofmann, S; Thomsen, C; Robertson, J. “*Analysis of carbon nanotube chiralities obtained from a bimetallic Co-Mo catalyst*”. PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS 247, Issue: 11-12; 2660-2663. **2010**.
- 5.- E. Einarsson, H. Shiozawa, C. Kramberger et al. “*Revealing the small-bundle internal structure of vertically aligned singlewalled carbon nanotube films*”. Journal of Physical Chemistry 111, 48, 17861–17864. **2007**.
- 6.- R. Roque-Malherbe. “*Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*”. CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, **2007**.
- 7.- S. J. Gregg and K. S. W. Sing. “*Adsorption Surface Area and Porosity*”. Academic Press, London, UK, **1982**.
- 8.- F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing. “*Adsorption by Powder Porous Solids*”. Academic Press, New York, NY, USA, **1999**.

- 9.-** M. M. Dubinin. *“Physical adsorption of gases and vapors in micropores”*. Progress in surface and membrane science, 9, 1–70, **1975**.
- 10.-** R. Roque-Malherbe. *“Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites”* Microporous and Mesoporous Materials, 41, 1–3, 227–240, **2000**.
- 11.-** C. Domingo y G. Santoro. *“Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono”*. Óptica Pura y Aplicada 40, 2; 175-186. **2007**.
- 12.-** A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner et al. *“Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering”*. Physical Review Letters, 86, 6, 1118–1121. **2001**.
- 13.-** D. A. Heller, P. W. Barone, J. P. Swanson, R. M. Mayrhofer, and M. S. Strano, *“Using Raman spectroscopy to elucidate the aggregation state of single-walled carbon nanotubes”*. Journal of Physical Chemistry B, 108, 22, 6905–6909. **2004**.

6. Capítulo 6

Síntesis preferencial de nanotubos de carbono en superficies de SiO_2 frente a TiN

En la literatura, varios autores han elegido el nitruro de titanio (TiN) como material soporte para el crecimiento de nanotubos de carbono [1-5], ya que evita la formación de siliciuros de los metales (Co y Mo) y es una buena barrera de difusión [1-3]. En efecto, al depositar los catalizadores en forma de nanopartículas para el posterior crecimiento de nanotubos de carbono, el TiN evita la difusión de los catalizadores hacia el interior del sustrato. Así pues, se realizó un estudio del crecimiento de nanotubos mediante el procedimiento alcohol catalytic chemical vapor deposition (ACCVD) ya descrito,

empleando el método “dip coating” con acetatos de molibdeno y cobalto como catalizadores, sobre láminas delgadas de TiN depositadas sobre silicio y sobre cuarzo.

Con el objetivo de obtener un crecimiento selectivo de SWNT en estructuras organizadas y en las regiones diseñadas, se fabricaron sustratos micro y nanoestructurados compuestos por regiones de silicio y de nitruro de titanio. Para ello, se realizaron máscaras sobre sustratos de silicio y cuarzo. Estas máscaras se utilizaron para realizar una deposición selectiva de TiN en las regiones seleccionadas y generar así los sustratos estructurados. Posteriormente se depositaron sobre estos sustratos los catalizadores por el método “dip coating” y se sintetizaron los nanotubos por ACCVD.

6.1. Detalles experimentales

6.1.1. Preparación de sustratos micro y nanoestructurados

Para generar sustratos micro y nanoestructurados es necesario realizar una deposición parcial de TiN sobre los sustratos de silicio y cuarzo; como el cuarzo es óxido de silicio y la superficie de la oblea de Si está cubierta por una fina lámina de este óxido, a partir de ahora nos referiremos a ellos como SiO₂.

La deposición de la lámina delgada de TiN, se llevó a cabo mediante la técnica Dual Ion Beam Sputtering. Los ensayos realizados comprenden espesores entre 25 y 200 nm, habiendo encontrado que 200 nm es el espesor óptimo para conseguir un efecto notable en la síntesis de SWNT verticalmente alineados (VA-SWNT). Para la deposición se empleó un voltaje de aceleración de 500 V en la fuente Kaufman de iones mientras operaba simultáneamente la fuente end-Hall de iones a 100 V. Los caudales empleados de nitrógeno gas (99.999% pureza) y argón (99.999% pureza) fueron similares. La

deposición se realizó a temperatura constante de 120°C. El tiempo total del proceso de recubrimiento osciló entre 4 y 6 horas dependiendo del espesor buscado [7].

En el caso de patrones microestructurados, se depositó el TiN a través de máscaras con patrones micrométricos (Figura 49). Éstas tenían una geometría en forma de rejilla porosa, donde el diámetro de los poros era de 1048 μm , y la distancia entre poros de 155 μm .

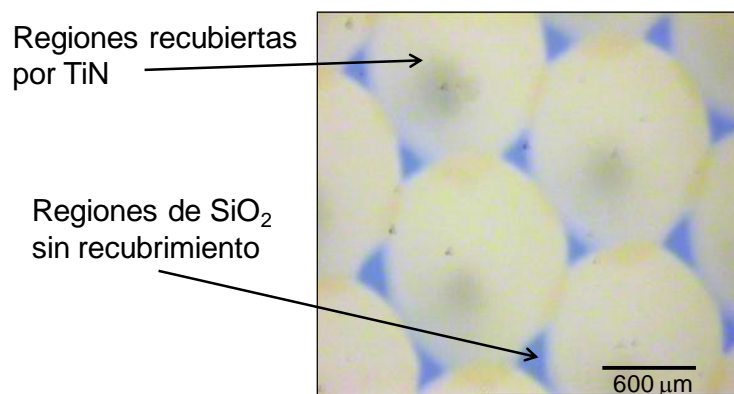


Figura 49. Imagen de microscopía óptica, deposición microestructurada de TiN sobre una muestra de Si.

Por su parte, la deposición de TiN en estructuras nanométricas conlleva un proceso más complejo: la nanolitografía. Este proceso se presenta esquematizado en la Figura 50. Inicialmente se depositó una capa de resina fotosensible de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante recubrimiento por giro, “spin-coating”, para posteriormente imprimir, mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, el patrón deseado. Este procedimiento endurece las regiones de resina impresas [8]. Tras finalizar el proceso, es necesario eliminar con disolventes orgánicos los restos de resina no endurecidos (Figura 50a). En la Figura 51 se puede observar el patrón de resina obtenido tras el proceso de nanolitografiado. A continuación se depositó la lámina delgada de TiN mediante el proceso previamente especificado (DIBS). Seguidamente, se eliminó el

TiN innecesario (situado sobre la resina endurecida) con ultrasonidos y disolventes orgánicos, eliminando además la resina restante en toda la muestra (Figura 50b).

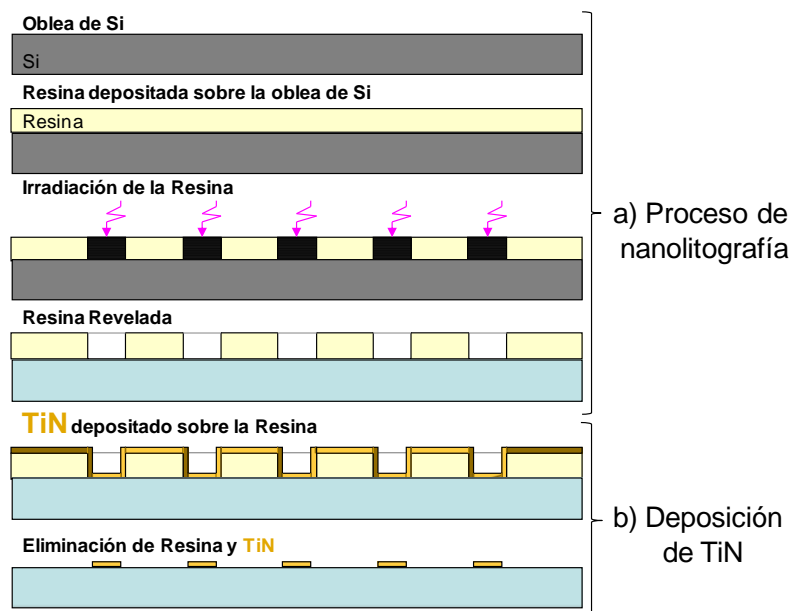


Figura 50. Esquema completo a) del proceso de nanolitografía y b) deposición de TiN.

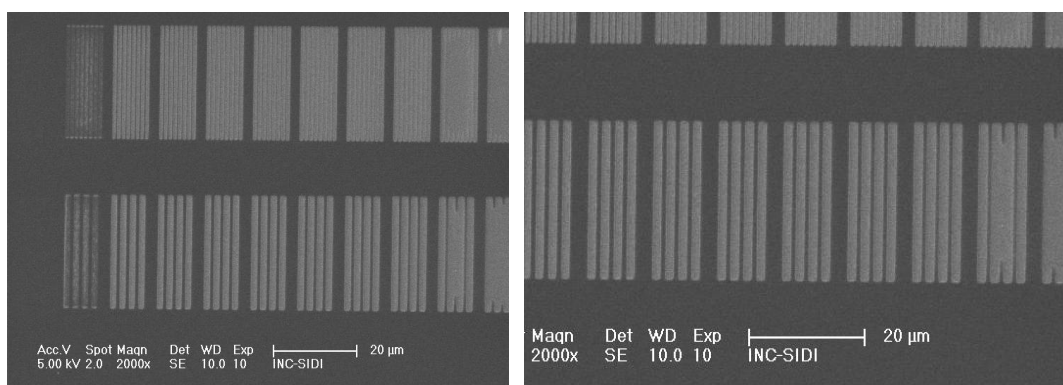


Figura 51. Imágenes FESEM de la nanolitografía tras la impresión del patrón y la eliminación de la resina no endurecida. Líneas claras correspondientes a TiN.

Una vez obtenidos los patrones micro y nanoestructurados, se depositaron sobre ellos por inmersión los catalizadores según las condiciones descritas en la parte experimental del capítulo 5 (apartado 5.1).

6.1.2. Procedimiento CVD para la obtención de VA-SWNT

Para la obtención de los VA-SWNT, se ha empleado el sistema CVD térmico ya descrito, pero en este caso trabajando a presión atmosférica.

Este proceso consta, como los métodos de síntesis anteriores, de cuatro etapas: calentamiento, activación del catalizador, crecimiento de nanotubos y enfriamiento. Las condiciones de síntesis se modificaron ligeramente, según se describe a continuación: inicialmente se introduce en el sistema una mezcla de argón (75 %) e hidrógeno (25 %) con un caudal de 320 cm³/min. Simultáneamente, el reactor de cuarzo se calienta a una velocidad de 30°C/min hasta 800°C (Figura 52, Etapa 1: calentamiento) y los sustratos son mantenidos a esta temperatura durante 10 minutos para asegurar la reducción completa de los óxidos a la forma metálica (Figura 52, Etapa 2: activación del catalizador). En esta etapa se eliminan los óxidos formados en las calcinaciones a 400°C, obteniendo partículas metálicas de tamaño nanométrico, aptas para actuar como semillas de los nanotubos de carbono. Posteriormente se introduce durante 20 minutos, manteniendo el flujo de Ar-H₂, una corriente de nitrógeno saturada con etanol (99.5%) a una velocidad de 500 cm³/min (Figura 52, Etapa 3: crecimiento). Para finalizar la síntesis, el horno se enfría mediante una corriente de argón (300 cm³/min) hasta temperatura ambiente (Figura 52, Etapa 4: enfriamiento). Las funciones de cada uno de los gases dentro de la síntesis, son las descritas anteriormente.

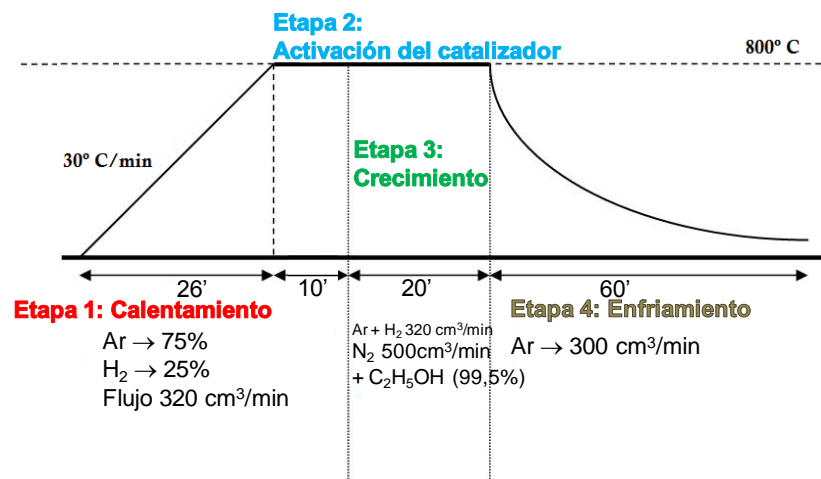


Figura 52. Síntesis de nanotubos para el crecimiento durante 20 minutos, con catalizador de cobalto.

6.2. Resultados

El resultado de esta síntesis fue un crecimiento selectivo de bloques de SWNT verticalmente alineados solo en las regiones de SiO₂. Por el contrario, en las regiones de TiN no se observó crecimiento de nanotubos. Con objeto de entender la razón de este crecimiento selectivo, se realizó una caracterización química de ambas regiones de los sustratos junto con un estudio morfológico y estructural de los nanotubos crecidos. Estos estudios revelan que la deposición del catalizador en una u otra región depende de la naturaleza química del sustrato y, además, la efectividad del catalizador depende del tamaño de la partícula catalítica depositada sobre dicho sustrato.

Tras la deposición de los catalizadores sobre las muestras de SiO₂, recubiertas parcialmente por una lámina delgada de TiN, cabría esperar una distribución homogénea de los óxidos de Co y Mo similar a lo mostrado esquemáticamente en la Figura 53.

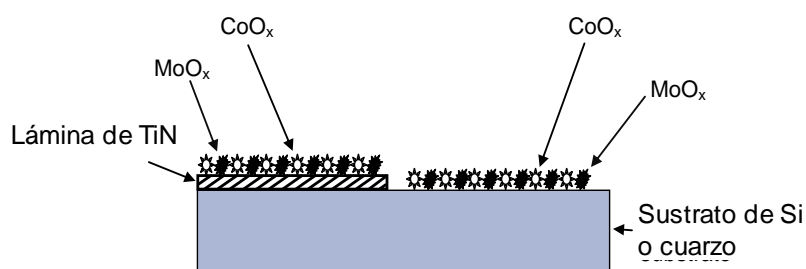


Figura 53. Esquema de la posible situación de los catalizadores sobre la superficie del sustrato.

Debido a que el crecimiento de VA-SWNT se observa exclusivamente en las regiones de SiO_2 , realizamos una caracterización exhaustiva tanto de las dos regiones empleadas como sustratos (para intentar explicar el diferente comportamiento de la disolución de catalizador sobre ambas superficies), como de los nanotubos sintetizados por este procedimiento.

6.2.1. Caracterización AFM de los sustratos y catalizadores depositados

Puesto que solo se observó crecimiento de nanotubos en regiones donde no existía TiN, es obvio pensar que la interacción sustrato/catalizador juega un papel importante en el confinamiento espacial del crecimiento de los nanotubos de carbono. Para intentar esclarecer y entender el distinto comportamiento del catalizador en las diferentes regiones de la muestra, se ha realizado por AFM un estudio comparativo de las muestras en las diferentes fases de catálisis. Además, es importante para la síntesis de SWNT la morfología del catalizador tras los procesos de calcinación. Para actuar realmente como catalizador del crecimiento, la capa líquida que contiene el molibdeno y el cobalto debe dar lugar a nanopartículas de éstos materiales oxidados. El tamaño de estas nanopartículas es crucial para la síntesis de los SWNT [9]. Este hecho se ha estudiado igualmente por AFM. Es imprescindible que las partículas de cobalto formadas tras las calcinaciones sobre los diferentes sustratos no excedan de un tamaño límite, para obtener la síntesis de SWNT.

El análisis de las imágenes obtenidas en la región de SiO₂ mediante AFM nos indica lo siguiente: en la Figura 54a, se puede observar la superficie suave y plana de SiO₂ limpio, que presenta una rugosidad media (RMS) de 0.35 nm. Tras el primer proceso de catálisis mediante “dip coating”, es decir, cuando el sustrato se ha sumergido en acetato de molibdeno y se ha calcinado a 400°C al aire, se observa (Figura 54b) la superficie de SiO₂ cubierta homogéneamente por una lámina delgada inicial de molibdeno, aumentando ligeramente su RMS (0.50 nm). Después del segundo proceso de catálisis, la deposición de cobalto y posterior calcinación a 400°C, la RMS aumenta notablemente (Figura 54c) hasta 0.80 nm y se observa claramente la formación de nanopartículas de cobalto catalizador (≈ 100 nm).

Para establecer el comportamiento de las nanopartículas de cobalto justo antes del crecimiento de los nanotubos se diseñó un proceso de calentamiento, donde se detenía la síntesis justo antes del crecimiento de los nanotubos, sometiendo las muestras a un calentamiento de 800°C en atmósfera reductora durante diez minutos y sin fuente de carbono. Tras este proceso, las nanopartículas disminuyen de tamaño (≈ 50 nm) (Figura 54d), lo cual favorece su actividad catalítica.

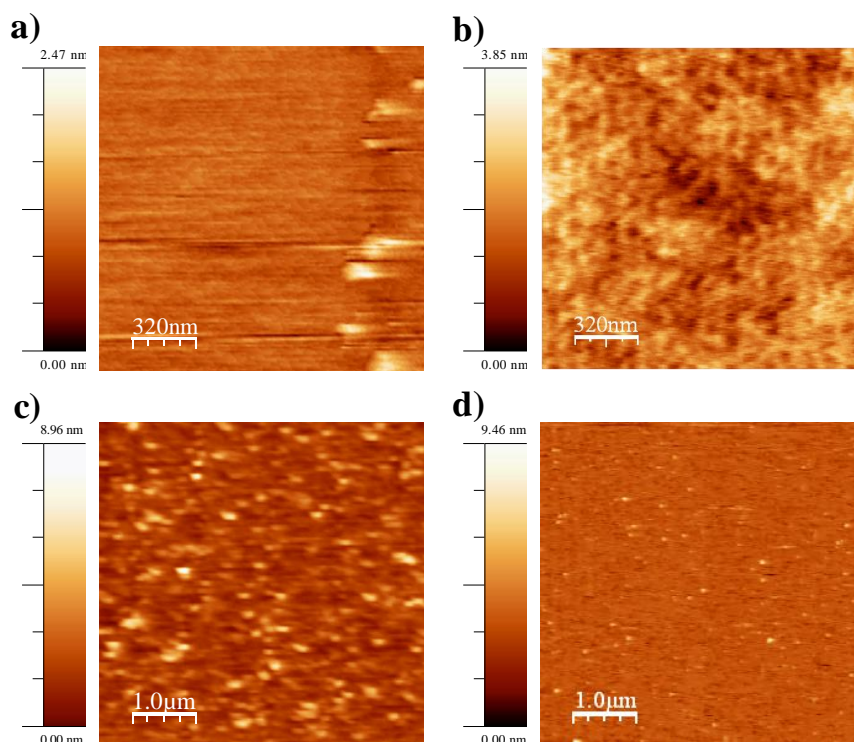


Figura 54. Imágenes AFM en la región de SiO_2 de a) la superficie inicial de SiO_2 , b) tras la deposición de molibdeno y calcinación, c) tras la deposición y calcinación de cobalto y d) estado de las nanopartículas justo antes del crecimiento de los nanotubos.

Por el contrario, las imágenes de AFM obtenidas en la región de TiN muestran un comportamiento del catalizador completamente diferente. La superficie de TiN limpio en la Figura 55a presenta una capa heterogénea de partículas de unos 40 nm distribuidas por toda la superficie y cuya RMS es de 1.58 nm. El primer paso de catálisis (la calcinación del acetato de cobalto) produce partículas de tamaños mayores que en el caso de la región de SiO_2 (≈ 60 nm) y una notable disminución de la RMS (0.98 nm) (Figura 55b). Este resultado podría indicar una deposición de molibdeno en forma de lámina delgada, similar a la provocada en la región de SiO_2 en el mismo paso del proceso (Figura 54b). Tras la deposición de molibdeno y su correspondiente calcinación (segundo paso de catálisis), se observa una tendencia parecida al primer paso de catálisis: disminuye la RMS hasta 0.79 nm. Además en esta superficie no se observan nanopartículas (Figura 55c), en comparación con la región de SiO_2 en el mismo paso del proceso (Figura 54c). Por lo tanto, la mayor parte de Co/Mo debe estar en una fina lámina

justo en la superficie y no formando partículas. Cuando llevamos a cabo el siguiente proceso (800°C, en atmósfera reductora), la rugosidad de esta superficie aumenta notablemente (RMS = 24 nm) (Figura 55d). En este caso se pueden detectar grandes aglomerados (tamaño medio: 432 nm) sobre una superficie fragmentada, donde las nanopartículas no se pueden resolver por AFM.

En conclusión, las imágenes de AFM en las Figura 54d y Figura 55d muestran que las nanopartículas de cobalto están presentes antes del crecimiento de los nanotubos solamente en la región de SiO₂, mientras que no se detectan nanopartículas en la región de TiN. Por tanto, esta es la razón por la que se obtienen nanotubos de carbono solamente en las regiones de SiO₂.

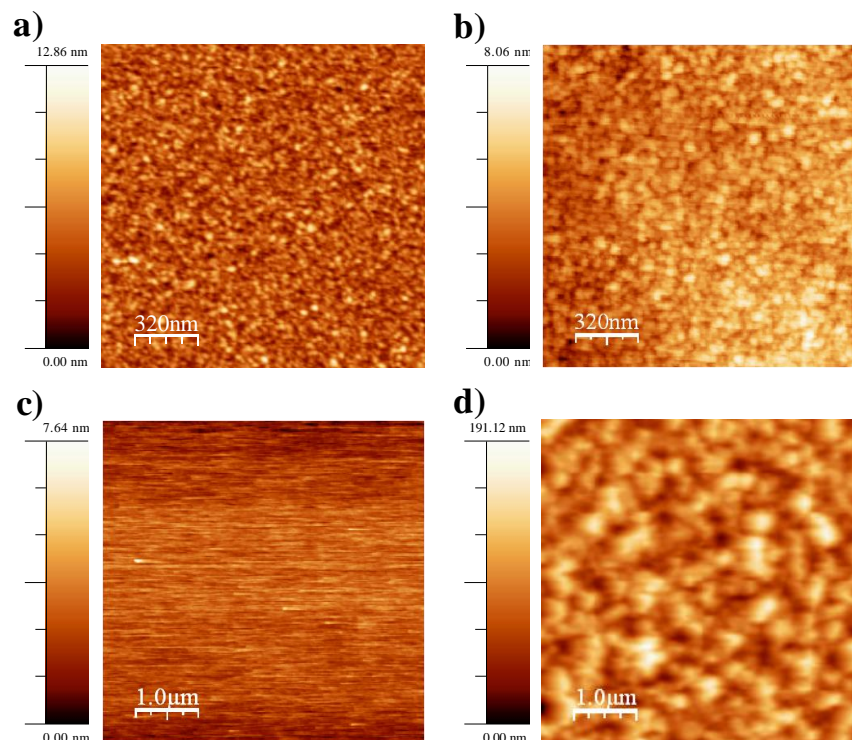


Figura 55. Imágenes AFM en la región de TiN de a) la superficie inicial de TiN, b) tras la deposición de molibdeno y calcinación, c) tras la deposición y calcinación de cobalto y d) superficie de la muestra con alta rugosidad de la muestra justo antes del crecimiento de los nanotubos.

6.2.2. Caracterización XPS de los de los sustratos y catalizadores depositados

Una vez analizadas las superficies catalizadas mediante microscopía AFM, podemos suponer una distribución de los catalizadores en las diferentes regiones de la muestra (SiO_2 y TiN). Sin embargo, es importante también caracterizar por XPS cada una de las regiones obtenidas antes de la deposición de los catalizadores, tal como se observa en la Figura 56.

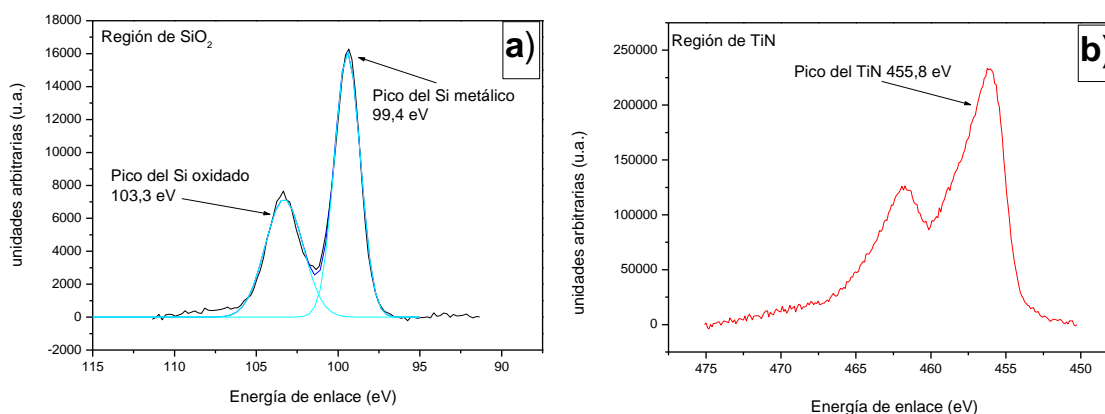


Figura 56. Espectros XPS a) del $\text{Si } 2p_{3/2}$ en la región de SiO_2 y b) del $\text{Ti } 2p_{3/2}$ en la región de TiN , justo antes de la deposición de los catalizadores.

En esta figura se presentan los espectros del $\text{Si } 2p_{3/2}$ (Figura 56a) y del $\text{Ti } 2p_{3/2}$ (Figura 56b) para la región de SiO_2 y de TiN respectivamente. En el espectro del $\text{Si } 2p_{3/2}$ (Figura 56a) se observa claramente la contribución del pico de silicio oxidado y la del pico de silicio metálico. Por su parte, el espectro del $\text{Ti } 2p_{3/2}$ (Figura 56b) presenta un doblete correspondiente al nitruro de titanio.

Resulta imprescindible además, realizar un análisis por XPS tras la deposición de los catalizadores para saber exactamente los elementos presentes mayoritariamente en cada una de dichas regiones. Este análisis por XPS se ha realizado en la superficie de las dos regiones, tras la deposición y calcinación de los catalizadores (e.d. en el paso previo a la

reducción de los catalizadores). Los espectros XPS del C 1s y O 1s se muestran respectivamente en las Figura 57a y b.

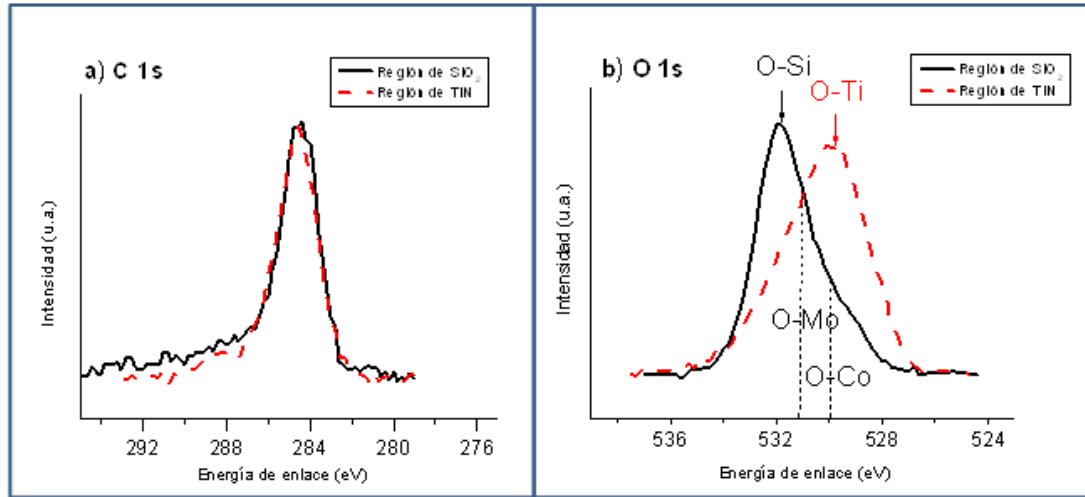


Figura 57. Espectros XPS a) del C 1s y b) del O 1s, en ambas regiones (SiO₂ y TiN), después de la deposición y calcinación de los catalizadores.

En la Figura 57a podemos observar los espectros de C1s para las regiones del SiO₂ (línea negra continua) y del TiN (línea roja discontinua). El carbono es un elemento común para ambas regiones de la muestra, por ello se han corregido todos los espectros a partir de la energía de enlace observada para el pico del carbono, 284.5 eV [10]. Por motivos comparativos, en esta figura ambos espectros han sido normalizados a la misma área. El resto de los espectros que se muestran, han sido normalizados de acuerdo a la estequiometría completa obtenida por XPS.

La Figura 57b muestra los espectros O1s. Al igual que en el caso anterior, con línea negra continua se representa el nivel O1s en la región de SiO₂ y con línea roja discontinua, la señal procedente de la región del TiN, donde el TiN aparece parcialmente oxidado por haber sufrido dos procesos de calcinación a 400°C. En la región de SiO₂, el pico centrado a una energía de enlace aproximada de 532 eV corresponde a la formación de enlaces O-Si. Además, la forma asimétrica de la curva nos indica que existen dos

contribuciones de otros componentes enlazados con el oxígeno, en la zona del espectro de bajas energías. Estas contribuciones corresponden a O-Mo [11] y O-Co [11,12]. Por el contrario, en la región de TiN se observa un pico a una energía de enlace aproximada de 530 eV, correspondiente al enlace O-Ti [11]. Aunque es un pico bastante simétrico, se observa un pequeño ensanchamiento, que podría justificarse debido a contribuciones de los enlaces O-Mo y O-Co, que claramente es menos importante que en la región de SiO₂.

Los espectros XPS correspondientes a Mo 3d y Co 2p se muestran en las Figura 58a y b respectivamente.

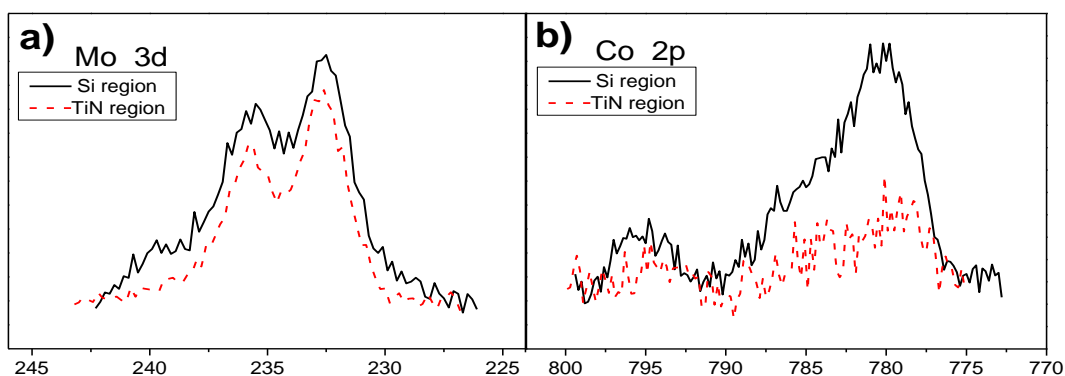


Figura 58. Espectros XPS a) del Mo 3d y b) del Co 2p, en ambas regiones (SiO₂ y TiN), después de la deposición y calcinación de los catalizadores.

La deposición y calcinación del co-catalizador (acetato de molibdeno) es el primer proceso de catálisis para la obtención de nanotubos de carbono. En la Figura 58a se muestra el espectro del Mo 3d para ambas regiones. En ella se puede apreciar que las áreas de ambos picos son bastante parecidas, lo cual indica una cantidad muy similar de molibdeno en ambos casos. Si bien es verdad que en la región de TiN parece que el área del espectro es ligeramente inferior, este hecho no puede ser considerado relevante para definir una preferencia del co-catalizador por una región u otra de la muestra.

Se representan además en la Figura 58b los espectros del Co 2p, donde se puede apreciar una diferencia muy significativa en las áreas de las dos regiones estudiadas. Estos espectros corresponden al segundo proceso de catálisis (la deposición por inmersión del acetato de cobalto y su correspondiente calcinación). Como hemos explicado anteriormente, las áreas de cada curva son proporcionales a la cantidad del elemento presente en cada región (SiO₂ o TiN). Por ello, la conclusión en este caso es que existe mucha menor cantidad de cobalto en la región de TiN que en la región de SiO₂, a pesar de que la deposición se haya realizado simultáneamente, por inmersión de la muestra (compuesta por estas dos regiones) en las disoluciones catalíticas. Por lo tanto, podemos concluir que el Co tiene una clara preferencia por situarse en la región de SiO₂ frente a la de TiN.

6.2.3. Caracterización XPS: Perfiles de concentración de los sustratos y catalizadores depositados

Finalmente, se ha analizado por este procedimiento (XPS) la posible difusión de las nanopartículas de cobalto y molibdeno a través del Si y del TiN durante la calcinación a 400°C. Este análisis XPS se ha realizado sobre ambas regiones justo después de las deposiciones y calcinaciones de los catalizadores. Para ello se han realizado perfiles de concentración, analizando los elementos existentes según se iba erosionando la superficie de la muestra mediante un cañón de iones con Ar⁺ a 1000 KeV. Las Figuras 59a y b muestran las intensidades de los picos de cada elemento en función de la profundidad erosionada en cada región, SiO₂ y TiN respectivamente. En la Figura 59a se puede observar claramente como la fracción atómica de Si aumenta, a la par que simultáneamente la fracción atómica de O disminuye, hasta que la fina capa del óxido natural de la muestra de Si desaparece. Puede estimarse el espesor de esta lámina

delgada de SiO₂ en aproximadamente 3 nm. En la otra región (Figura 59b), las fracciones atómicas constantes de Ti, N y O durante los primeros 150 nm de profundidad indican la presencia de un compuesto TiN_xO_y. En este caso las contribuciones relativas de Mo y Co son muy pequeñas.

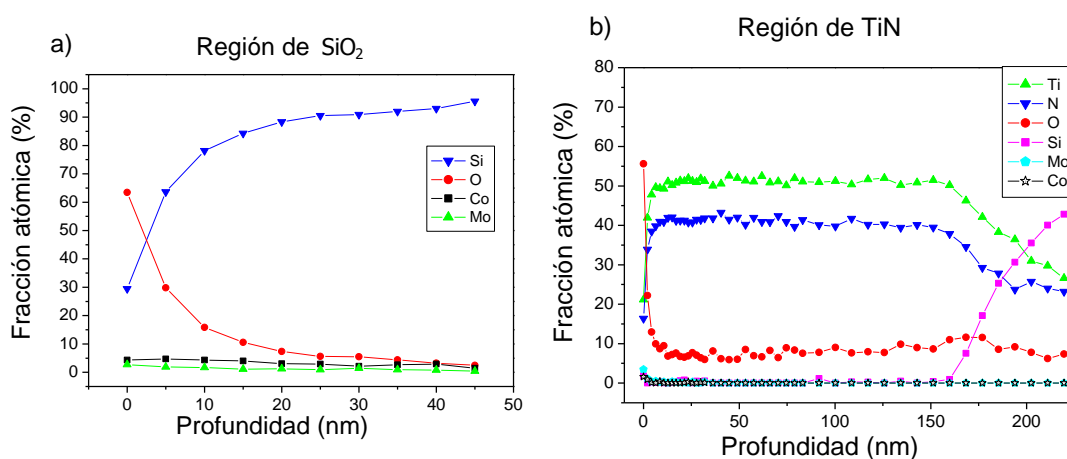


Figura 59. Perfil de concentraciones analizado por XPS a) en la región de SiO₂ y b) en la región de TiN.

En la Figura 60 se han representado con detalle, las contribuciones de los catalizadores en ambas regiones durante los primeros 50 nm de profundidad. Del análisis de esta figura podemos concluir lo siguiente:

- a) La fracción atómica de Co/Mo en la región de SiO₂ es mayor que en la región de TiN, lo cual indica la preferencia del cobalto por la región de SiO₂.
- b) Las cantidades de Co y Mo disminuyen a lo largo del perfil de concentraciones en la región de Si (Figura 60, curvas I). Este resultado concuerda con la presencia inicial de partículas de Co y Mo fijadas en la superficie de la muestra, que a medida que se erosiona son expulsadas de la misma.
- c) El perfil de concentraciones en la región de TiN (Figura 60, curvas II) muestra que las fracciones atómicas de Co y Mo permanecen constantes y cercanas a cero excepto durante los primeros 5 nm.

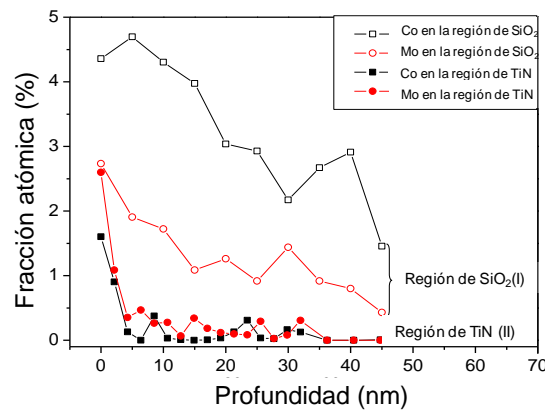


Figura 60. Gráfico de XPS detallado de la cantidad de partículas de cobalto y molibdeno en ambas regiones.

Como se ha mencionado anteriormente y de acuerdo con el artículo de Xiang et al. [13, 14], las nanopartículas de Co son las responsables del crecimiento de SWNT. Los resultados tanto de XPS como de los perfiles de concentración, indican que el Co se encuentra localizado mayoritariamente en la región de SiO₂. Las imágenes de AFM muestran que las nanopartículas de cobalto están presentes antes del crecimiento de los nanotubos solamente en la región de SiO₂. Debido a esto, durante la síntesis por ACCVD, los nanotubos de carbono crecerán exclusivamente en la región de SiO₂.

Así pues, tras la deposición de los catalizadores mediante el método de “dip coating”, la distribución de las partículas catalíticas oxidadas no es la que habíamos supuesto inicialmente (homogénea) sino que sería algo más similar a la sugerida en la Figura 61.

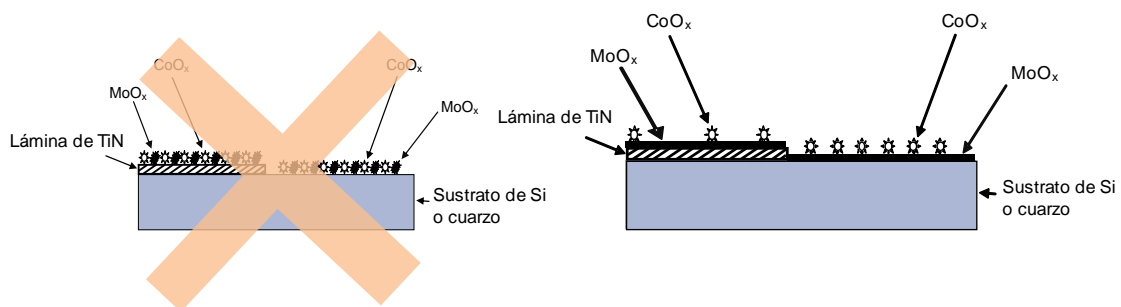


Figura 61. Esquema de la situación real de los catalizadores sobre la superficie del sustrato.

6.2.4. Caracterización por FESEM y SEM-EDX de los nanotubos obtenidos

Los resultados FESEM de las síntesis realizadas muestran un crecimiento verticalmente orientado de nanotubos de carbono en regiones de SiO_2 no cubiertas por TiN, tanto con patrones micrométricos como nanométricos (Figura 62 y Figura 63 respectivamente), mientras que el crecimiento en las regiones de TiN, como ya se ha mencionado anteriormente, es nulo (Figura 62, Figura 63a y Figura 64c). En el caso de la nanolitografía descubrimos que la eliminación de la resina, “Lit-off”, solo había sido parcial. Por lo tanto quedaban restos de resina fotosensible que podían provocar cambios y contaminaciones en la síntesis (Figura 63a).

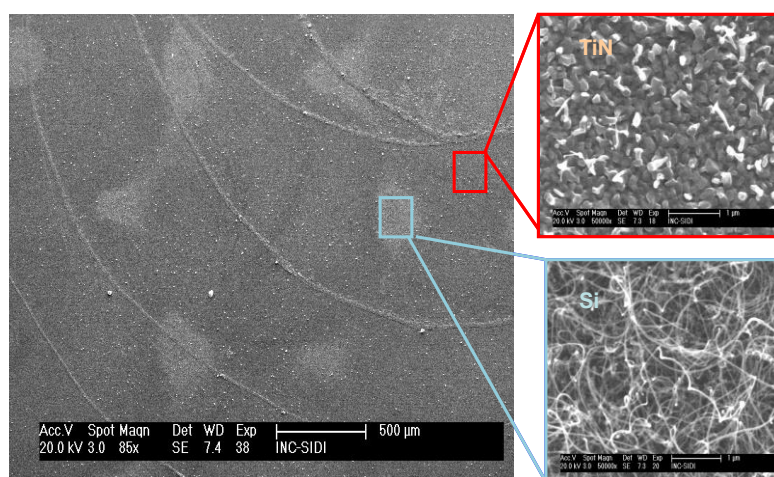


Figura 62. Imágenes FESEM del crecimiento de nanotubos sobre la muestra de patrón micrométrico circular.

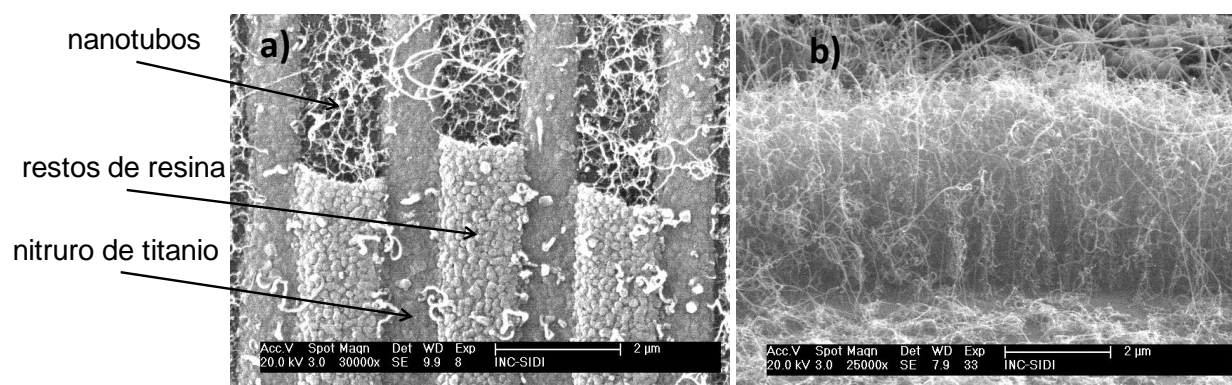


Figura 63. Imágenes FESEM a) del crecimiento de nanotubos sobre las muestras nanolitografiadas b) vista lateral de éste crecimiento en la región de SiO_2 .

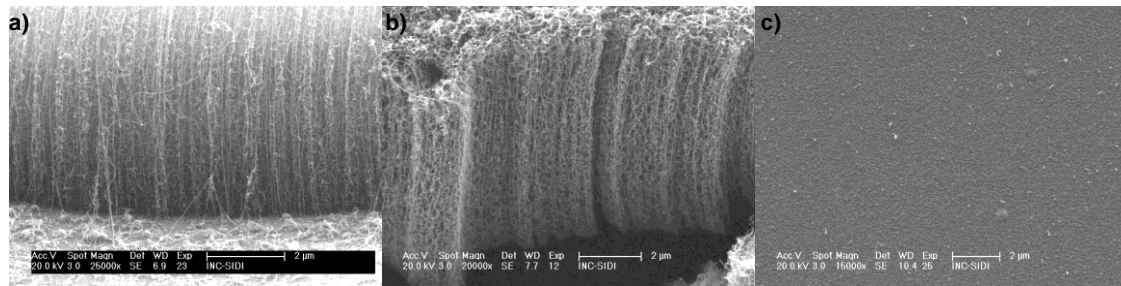


Figura 64. Imágenes FESEM del crecimiento de nanotubos mediante ACCVD a) sobre SiO₂ y b) sobre cuarzo. c) En la región recubierta por TiN no se observa crecimiento de nanotubos.

En la Figura 64, se pueden observar claramente los nanotubos crecidos verticalmente sobre los distintos sustratos: silicio (a) y cuarzo (b), así como la ausencia completa de nanotubos en la región cubierta por TiN (c).

6.2.5. Caracterización por HRTEM y Raman de los nanotubos obtenidos

Estas técnicas de caracterización nos permiten conocer la calidad de los nanotubos crecidos exclusivamente en la región no cubierta por TiN, si son de pared múltiple o simple y si contienen impurezas del catalizador o de otros materiales.

Mediante HRTEM, se observaron gran cantidad de SWNT de alta pureza dispersos, no agrupados (Figura 65).

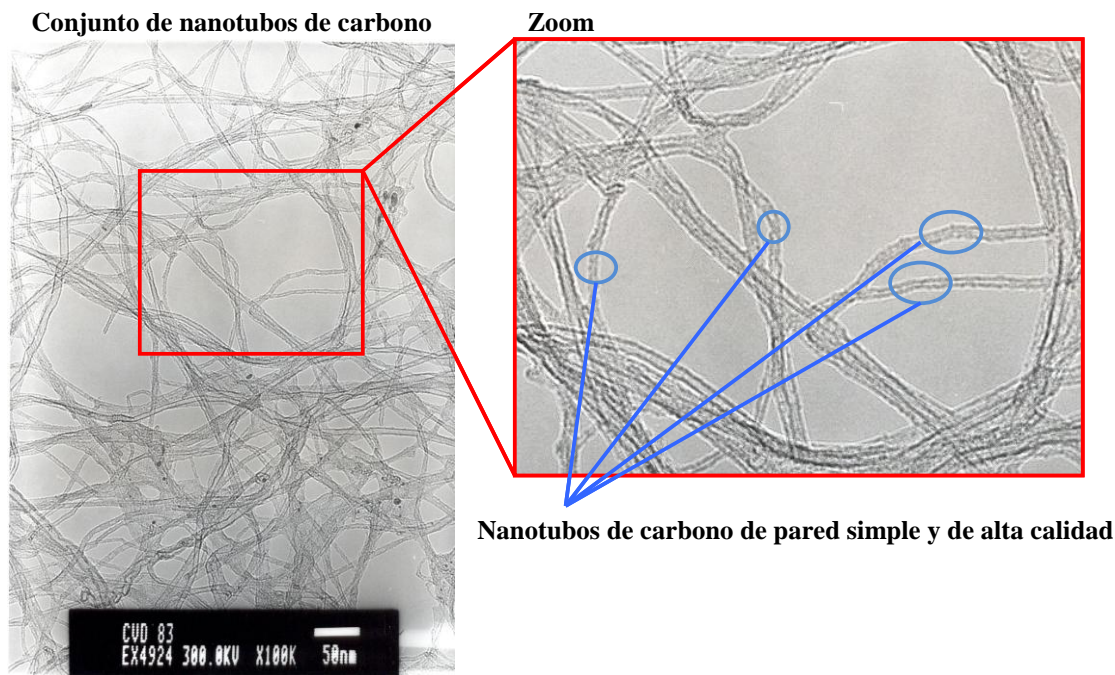


Figura 65. Imágenes HRTEM de nanotubos de carbono.

Simultáneamente se estudió la presencia de impurezas (carbono amorfo y otros materiales) en los SWNT, obteniendo como resultado la existencia de una cantidad muy pequeña de carbono amorfo. Las dimensiones de los SWNT fueron promediadas, resultando valores de 1.35 nm de diámetro.

Realizamos medidas Raman sobre los nanotubos empleando una fuente láser de argón a 514.5 nm. La Figura 66 muestra un espectro Raman de los SWNT sintetizados. La banda D es indicadora de la presencia de defectos en las paredes del nanotubo y de la relación de intensidades entre las bandas D y G, puede extraerse información sobre el número de defectos. Como se puede observar, la intensidad del pico a 1593 cm^{-1} (correspondiente a la banda G) y la alta proporción de esta banda en comparación con la banda D, cercana a 1293 cm^{-1} , indican claramente una gran pureza de los SWNT obtenidos. La forma de los picos RBM (“Radial Breathing Modes”) que se localizan en los espectros Raman por debajo de 300 cm^{-1} , es indicativa de que los SWNT son prácticamente invariables si se modifica la excitación láser empleada, aunque las intensidades sufren algunos

cambios. Las señales RBM muestran picos aproximadamente a 217, 227 y 234 cm⁻¹. Estos picos se pueden correlacionar con el diámetro de los SWNT, empleando la fórmula empírica [15]: $d = 248/\text{RBM}$, donde RBM es el número de onda en cm⁻¹ y d es el diámetro del nanotubo en nm. El diámetro de los SWNT, calculado a partir de esta aproximación, es de 1.1 nm, valor que concuerda con las dimensiones medidas por HRTEM.

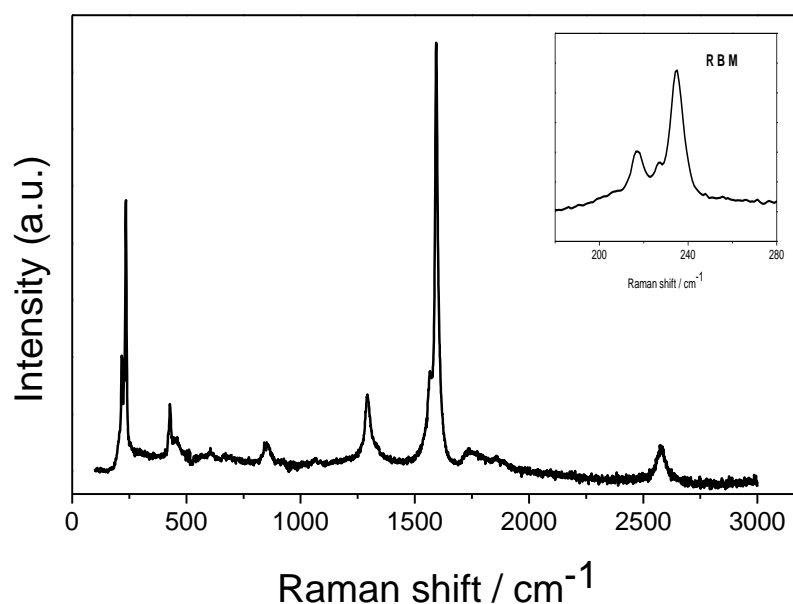


Figura 66. Espectro de resonancia Raman de SWNT sobre el sustrato de SiO₂. El gráfico interno corresponde a una ampliación de la región RBM.

6.3. Conclusiones

- Se han sintetizado mediante ACCVD, a presión atmosférica, nanotubos de carbono de pared simple verticalmente alineados y espacialmente confinados en las regiones nano y micrométricas de SiO_2 , empleando el método de inmersión en las disoluciones catalíticas de Co y Mo.
- Se ha conseguido la síntesis exclusiva de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) y de alta pureza, espacialmente confinados en las regiones de SiO_2 deseadas, en las regiones de TiN no existe ningún crecimiento.
- Sabiendo que las nanopartículas de Co metálico son las responsables del crecimiento de los SWNT, se ha comprobado mediante el estudio de los diferentes pasos del procedimiento de síntesis, que éstas se encuentran mayoritariamente en las regiones de SiO_2 . La deposición del catalizador en una u otra región depende de la naturaleza química del sustrato.

6.4. Bibliografía

- 1.- T. de los Arcos, M.G. Garnier, P. Oelhafen, D. Mathys, J.W. Seo, C. Domingo, J.V. García-Ramos, S. Sanchez-Cortes. “*Strong influence of buffer layer type on carbon nanotube characteristics*”. Carbon 42, 187. **2004**.
- 2.- M. Hiramatsu, H. Nagao, M. Taniguchi, H. Amano, Y. Ando, M. Hori. “*High-Rate Growth of Films of Dense, Aligned Double-Walled Carbon Nanotubes Using Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*” Jpn.J. Appl. Phys. 44, L693. **2005**.
- 3.- S. Srividya, S. Gautam, P. Jha, P. Kumar, A. Kumar, U.S. Ojha, J.S.B.S. Rawat, S. Pal.P.K. Chaudhary, R.K. Sinha Harsh. “*Titanium buffer layer for improved field emission of CNT based cold cathode*”. Appl. Surf. Sci. 256, 3563. **2010**.
- 4.- J.-B.A. Kpetsu, P. Jedrzejowski, C. Côté, A. Sarkissian, P. Mérel, P. Laou, S. Paradis, S.Désilet, H. Liu, X. “*Influence of Ni Catalyst Layer and TiN Diffusion Barrier on Carbon Nanotube Growth Rate Sun*”. Nanoscale Res. Lett. 5; 529. **2010**.
- 5.- F. Le Normand, C.T. Fleaca, M. Gulas, A. Senger, O. Ersen, I.N. Mihailescu, G. Socol, D. Muller, M.C. Marco de Lucas. “*Growth of vertically oriented films of carbon nanotubes by activated catalytic chemical vapor deposition on Fe–Co/TiN/Si(100) substrates*”. J. Mater. Res. 23; 619. **2008**.
- 6.- G.G. Fuentes, D. Cáceres, I. Vergara, E. Elizalde, J.M. Sanz. “*Elastic properties of hard TiC_xN_y films grown by dual ion beam Sputtering*”. Surf. Coat. Technol. 151–152 365. **2002**.

- 7.- Maryam, AR ; Kamarulazizi, I; “*Fabrication of Nano-Pit Array Using Electron Beam Lithography*”. NANOMATERIALS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION Book Series: Advanced Materials Research 364; 169-173. **2012**.
- 8.- Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi. “*Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source*”. Chemical Physics Letters. 236, 419. **1995**.
- 9.- J. F. Moulder, W.F. Stickle, P. E. Sobol y K. D. bomben. “*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*”. Published by Perkin-Elmer Corporation. **1992**.
- 10.- J-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur. “*Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides*”. Phys. Chem. Chem. Phys. 2; 1319-1323. **2000**.
- 11.- V.M. Jiménez, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe. “*Control of the stoichiometry in the deposition of cobalt oxides on SiO₂*”. Surf. Inter.Anal. 26; 62-71. **1998**.
- 12.- R. Xiang, E. Einarsson, H. Okabe, S. Chiashi, J. Shiomi, S. Maruyama. “*Patterned growth of high-quality single-walled carbon nanotubes from dip-coated catalyst*”. Jpn. J. Appl. Phys. 49, 02BA03-1 -3. **2010**.
- 13.- Hisashi Sugime, Suguru Noda, Shigeo Maruyama, Yukio Yamaguchi. “*Multiple “optimum” conditions for Co–Mo catalyzed growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests*”. Carbon 47, Issue 1, 234–241. **2009**.
- 14.- A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner et al. “*Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering*”. Physical Review Letters, 86, 6, 1118–1121. **2001**.

7. Capítulo 7

Síntesis preferencial de nanotubos de carbono en superficies de TiN frente a Si

El crecimiento de nanotubos de carbono verticalmente alineados se ha obtenido, hasta este momento, exclusivamente sobre sustratos no conductores de SiO₂ [1]. En este apartado la finalidad es conseguir un crecimiento confinado de VA-SWNT en sustratos conductores, para poder emplearlos como emisores de electrones [2]. El sustrato conductor seleccionado fue el nitruro de titanio, TiN, puesto que posee las propiedades adecuadas: ejerce de barrera de difusión con los metales y evita la formación de siliciuros de los mismos [3, 4]. Adicionalmente, nuestro grupo tiene experiencia en la

deposición mediante “sputtering” de este material sobre diferentes sustratos para la obtención de recubrimientos duros, multicapas, etc [5, 6].

Para sintetizar los SWNT en las regiones conductoras escogidas, estudiamos más profundamente la preferencia del catalizador efectivo (cobalto) por la superficie de silicio oxidado frente a la de TiN. Nuestra deposición del catalizador se realiza mediante “dip coating” y puesto que los catalizadores son los mismos en ambos materiales (es la misma muestra pero con dos superficies diferentes), la preferencia del catalizador por una u otra superficie tiene que estar relacionada con la energía libre superficial del SiO₂ y del TiN.

Antes de la calcinación, los catalizadores se encuentran en una fina capa líquida sobre la superficie de la muestra. En este estado es más fácil que las partículas catalíticas puedan desplazarse ligeramente dentro de la misma muestra, debido a las diferentes energías libres superficiales.

7.1. Estudio de Energías Libres Superficiales.

Se realizó un estudio de energías libres sobre los siguientes sustratos: Si oxidado por tratamiento térmico, Si con su óxido nativo, Si limpio (Si⁰, obtenido por bombardeo con iones de Ar⁺), TiO₂ (200 nm sobre Si) y TiN (200 nm sobre Si). Finalmente, para averiguar el comportamiento del catalizador, se estudiaron también una muestra de cobalto en volumen y una deposición de cobalto en lámina delgada (100 nm) sobre un sustrato de Si. Este estudio de energías libres superficiales se realizó con el equipo Oca 15 Plus Dataphysics; el método de ensayo llevado a cabo se ha descrito en el capítulo 3 (apartado 3.10). En la Tabla 2 se muestran los valores promedio de los ángulos de cada líquido frente a la superficie analizada y la energía libre superficial (ELS) calculada de

cada superficie. Como se puede apreciar en la tabla, existe una notable diferencia entre los valores de ELS para el caso del cobalto en volumen y en lámina delgada. Teniendo en cuenta que la cantidad de catalizador necesaria para la síntesis de SWNT es muy pequeña, para los cálculos que realizaremos tomaremos el valor de la ELS del Co en lámina delgada.

Sustrato	Θ Agua	Θ Diiodometano	Θ Etilenglicol	Energía Libre Superficial (mJ/m ²)
SiO ₂ oxidado	22,00°	47,25°	25,66°	64,74
Si con óxido nativo	43,90°	43,33°	21,33°	56,83
TiO ₂	52,66°	45,9°	45,76°	48,12
TiN	61,63°	--	48,22°	40,64
Si	69,75°	45,50°	37,03°	39,69
Co en volumen	70,00°	--	55,00°	36,90
Co lámina delgada	82,50°	--	46,50°	32,80

Tabla 2: Valores promedio del ángulo de contacto θ y de la energía libre superficial de los diferentes sustratos.

Como ya se ha comentado, para la síntesis de SWNT es importante, además de la localización preferencial del catalizador en una u otra superficie, la morfología del catalizador tras los procesos de calcinación. Para actuar realmente como catalizador del crecimiento de SWNT, la capa líquida que contiene los catalizadores debe dar lugar a nanopartículas del material oxidado. La interacción sustrato-catalizador es la responsable de que este proceso de transformación de líquido a nanopartículas ocurra, así como de los distintos tamaños de las partículas catalizadoras.

Durante la segunda calcinación de los catalizadores, la capa líquida se disgrega en gotas más pequeñas según una transformación que viene determinada principalmente

por la diferencia de energía superficial entre el catalizador y el sustrato, tal y como se puede expresar a través de la ecuación de Young:

$$(A) \gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$$

Donde γ_S es la ELS del sustrato, γ_{SL} es la tensión superficial sustrato-catalizador, γ_L es la tensión superficial del catalizador y θ es el ángulo de contacto. En todas las ecuaciones los términos que se refieren al catalizador están denominados con una L puesto que el catalizador se encuentra en fase líquida.

El método usado para el cálculo de la energía libre superficial (método OWRK [7]) considera que la tensión superficial de las fases líquida y sólida puede dividirse en la suma de componentes dispersiva y polar. Combinando las siguientes sentencias con la ecuación de Young (A):

$$(B) \gamma_L = \gamma_L^P + \gamma_L^D \quad (C) \gamma_S = \gamma_S^P + \gamma_S^D$$

$$\text{y } (D) \gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2[(\gamma_L^P \gamma_S^P)^{1/2} + (\gamma_L^D \gamma_S^D)^{1/2}]$$

Se obtiene la ecuación de una recta ($y = mx + n$):

$$(E) (1 + \cos \theta) \gamma_L / 2(\gamma_L^D)^{1/2} = (\gamma_S^P)^{1/2} \times (\gamma_L^P / \gamma_L^D)^{1/2} + (\gamma_S^D)^{1/2}$$

$$\text{Donde } m = (\gamma_S^P)^{1/2} \quad \text{y} \quad n = (\gamma_S^D)^{1/2}$$

Mediante una regresión lineal de los datos de los ángulos obtenidos, podemos conocer el valor de las componentes dispersiva y polar de la energía libre superficial de los sustratos analizados.

Volviendo a la ecuación de Young, ésta la podemos reescribir como:

$$(F) \cos \theta = (\gamma_S - \gamma_{SL}) / \gamma_L$$

De tal manera que cuando el factor γ_{SL} es mayor que el factor γ_S el $\cos \theta < 0$, y el ángulo de contacto es superior a 90° (Figura 67a). Cuando esto sucede, se favorece un proceso

denominado “dewetting” de la capa líquida catalizadora, que significa que la fina capa tiende a disgregarse formando pequeñas gotas durante el proceso de calcinación [8]. La formación de estas pequeñas gotas es crucial para el crecimiento de los SWNT puesto que éste viene determinado por el tamaño nanométrico de la partícula catalizadora [9], de manera que si las partículas catalizadoras se unen formando grandes agregados se inhibe su crecimiento. Por el contrario, si el ángulo θ formado entre la superficie y el catalizador es menor que 90° el líquido “resbala” sobre la superficie, puesto que no existe ninguna interacción que lo evite (Figura 67b).

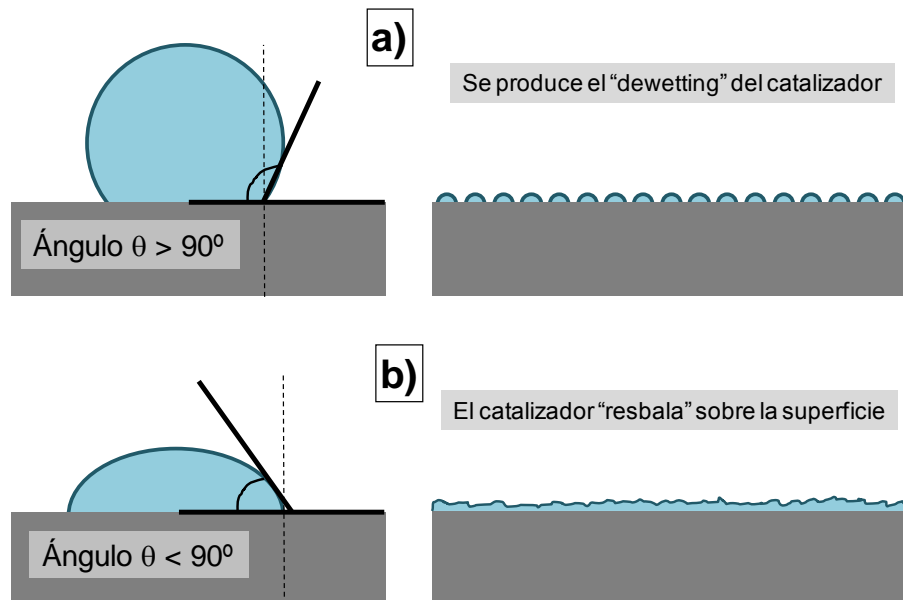


Figura 67. Esquema de los ángulos de contacto sustrato-catalizador a) $\theta > 90^\circ$ y b) $\theta < 90^\circ$.

Las diferencias de energías libres superficiales $\Delta E_{L_{S-Co}}$ entre el sustrato y el catalizador (Co el catalizador efectivo) se muestran tabulados en la Tabla 3. Los valores calculados para la energía libre superficial muestran concordancia con el hecho de que cuanto mayor sea este factor $\Delta E_{L_{S-Co}}$, mayor será la tensión superficial sustrato-líquido (γ_{SL}) y por lo tanto se favorecerá el proceso de “dewetting” del catalizador. Siguiendo este

razonamiento, el crecimiento de nanotubos sobre los diferentes sustratos seguiría el orden de preferencia expresado en la Tabla 3.

En el capítulo 6, el crecimiento de VA-SWNT ocurría exclusivamente en las regiones de Si con su óxido nativo debido a que su valor de ΔEL_{S-Co} es 31,94 mJ/m², mayor que ΔEL_{S-Co} 7,84 mJ/m² que es el valor para el TiN. Por lo tanto, en este caso es imprescindible que existan regiones adyacentes al TiN que favorezcan el desplazamiento del catalizador hacia él mismo. Este análisis nos ayudó a modificar y adecuar los sustratos empleados previamente, y así obtener sobre estos nuevos sustratos VA-SWNT exclusivamente en las regiones conductoras seleccionadas. Según la Tabla 3, si nuestro objetivo es crecer SWNT en las regiones de TiN ($\Delta EL_{S-Co} = 7,84$ mJ/m²), el material adyacente sobre el que no crecerían sería silicio limpio metálico ($\Delta EL_{S-Co} = 6,89$ mJ/m²).

Sustrato	$\Delta EL_{Sustrato-Co}$ (mJ/m ²)
SiO ₂ oxidado	31,94
Si con óxido nativo	24,03
TiO ₂	15,32
TiN	7,84
Si	6,89

↑ Mayor preferencia para el crecimiento de nanotubos

Menor preferencia para el crecimiento de nanotubos

Tabla 3: Valores promedio de las diferencias de energía libre (ΔEL_{S-Co}) entre los sustratos y el Co.

7.2. Detalles experimentales

7.2.1. Deposición de TiN y bombardeo con iones de Ar

Para obtener un patrón ordenado con regiones de silicio limpio y TiN es necesario realizar una deposición de nitruro de titanio, mediante la técnica DIBS, para posteriormente, empleando unas máscaras de tamaño micrométrico (rejillas de cobre con patrón de cuadrícula o de líneas paralelas), erosionar la superficie de TiN desprotegida. La erosión selectiva se realizó empleando el mismo sistema de cañones de iones DIBS pero con una disposición perpendicular del cañón con la muestra (Figura 68).

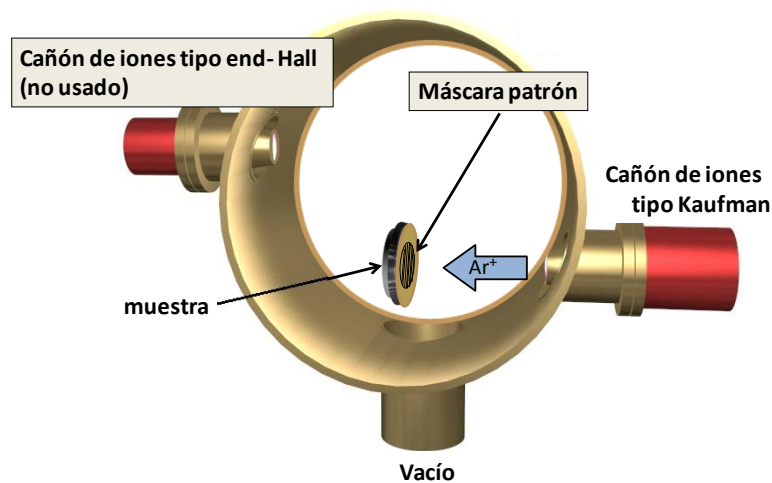


Figura 68. Esquema del sistema DIBS con disposición perpendicular de la muestra

El bombardeo se realizó durante 7 minutos y con un voltaje de aceleración de 850 V. El tiempo empleado se escogió tras realizar varios ensayos con diferentes tiempos, tomándolo como el óptimo para eliminar tanto los 200 nm de TiN, como la lámina superficial de óxido de silicio nativo y así alcanzar la capa no oxidada del sustrato. Una vez obtenidos los patrones con ambas regiones bien definidas, se realizaron las

deposiciones de acetatos de cobalto y molibdeno siguiendo lo estipulado en la parte experimental del capítulo 5 (apartado 5.1). El procedimiento experimental completo está representado esquemáticamente a continuación, en la Figura 69.

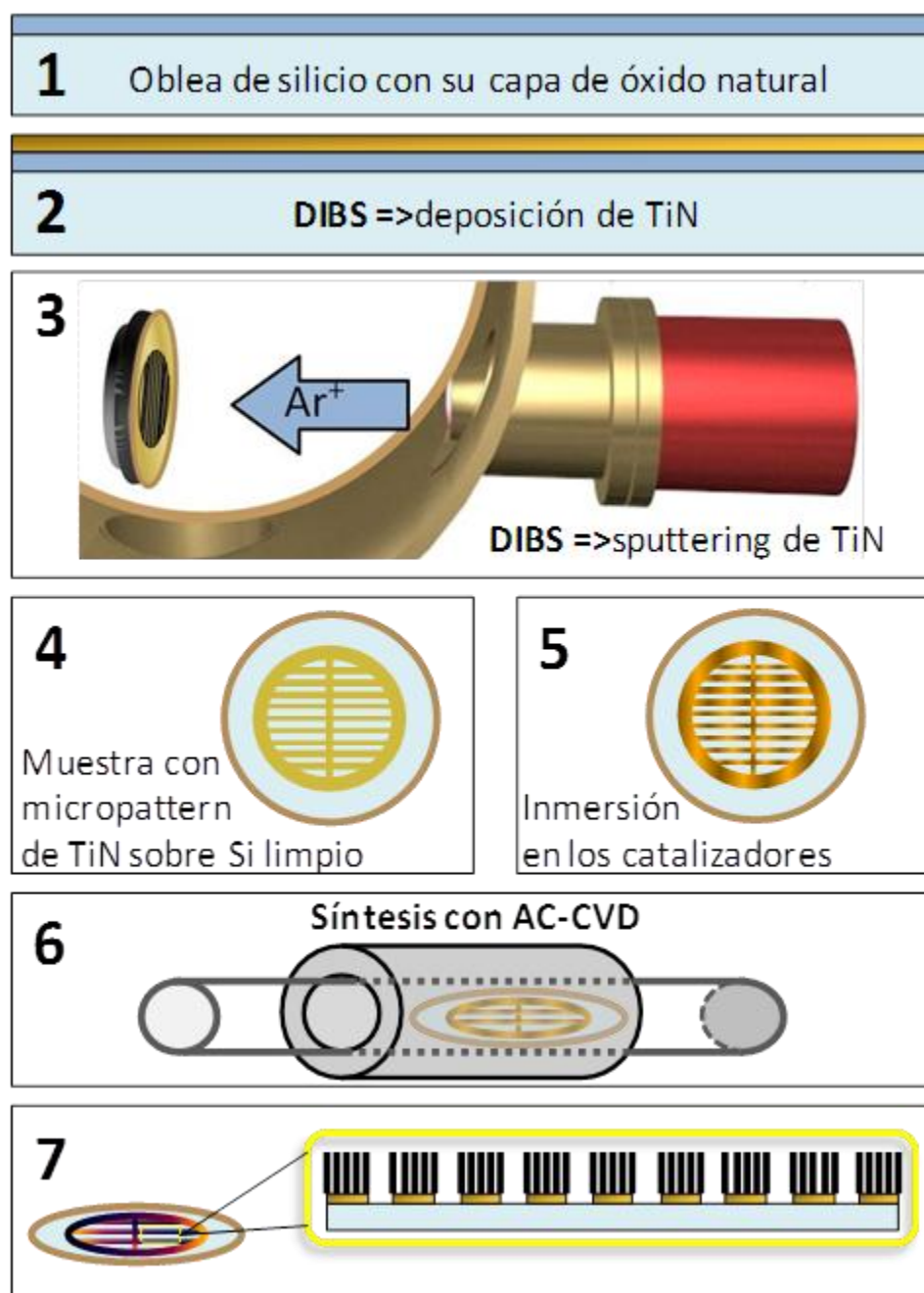


Figura 69. Esquema del proceso de “sputtering” y posterior crecimiento de nanotubos.

7.2.2. Procedimiento CVD para la obtención de VA-SWNT

En este caso, se ha recurrido al mismo sistema CVD térmico a presión atmosférica empleado en el capítulo anterior. De igual forma, se ha utilizado el mismo procedimiento de síntesis, consistente en cuatro etapas: calentamiento hasta 800°C, activación del catalizador mediante su reducción durante 10 minutos, crecimiento de nanotubos durante 20 minutos aplicando etanol como fuente de carbono y finalmente, enfriamiento del sistema.

7.3. Resultados

7.3.1. Caracterización por microscopía óptica de los sustratos

Antes de realizar la síntesis de nanotubos de carbono, es preferible analizar por microscopía óptica las muestras conseguidas, para comprobar que el patrón obtenido tiene las características adecuadas. Las regiones de TiN y de Si limpio deben estar perfectamente delimitadas para favorecer el desplazamiento de los catalizadores. Se pueden observar en la Figura 70 tanto un patrón en forma de malla cuadriculada, como otro formato de rejilla lineal.

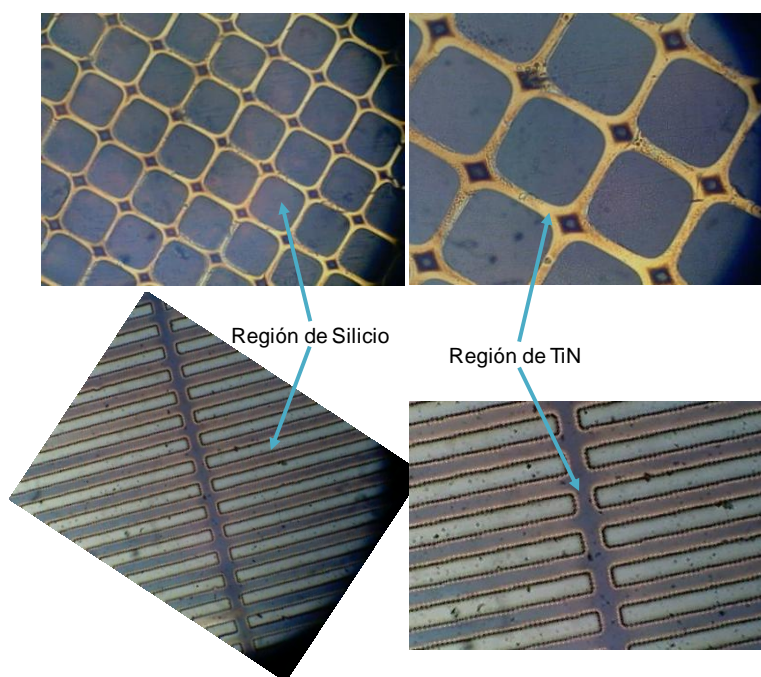


Figura 70. Imágenes de microscopía óptica de los patrones de TiN sobre una muestra de silicio.

7.3.2. Caracterización por XPS y AFM de los sustratos catalizados

Se han realizado medidas XPS para analizar la composición química existente en cada región de las muestras conseguidas, y así asegurarnos de que el crecimiento de nanotubos se produce en las regiones previstas (Figura 71).

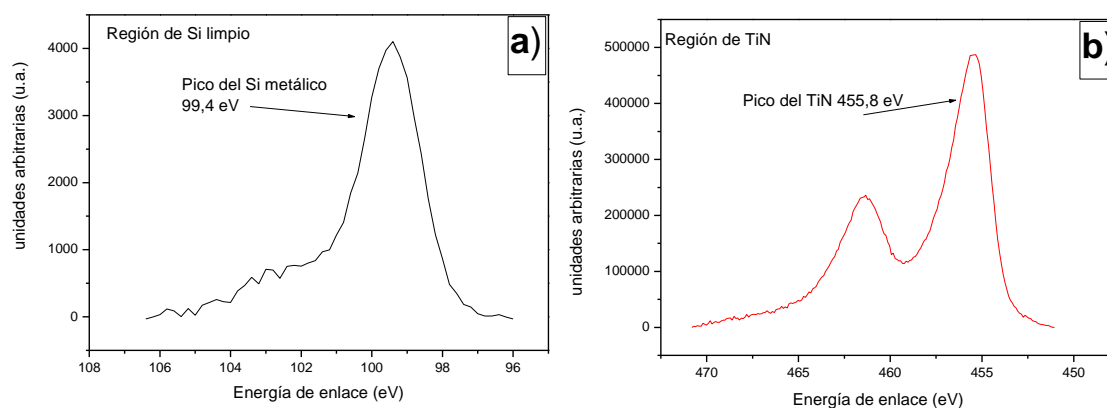


Figura 71. Espectros XPS a) del Si 2p_{3/2} en la región de Si y b) del Ti 2p_{3/2} en la región de TiN, justo antes de la deposición de los catalizadores.

En esta figura se presentan los espectros del Si 2p_{3/2} (Figura 71a) y del Ti 2p_{3/2} (Figura 71b) para la región de Si y de TiN respectivamente. En el espectro del Si 2p_{3/2} (Figura 71a) solo se observa el pico de silicio metálico. Por su parte, el espectro del Ti 2p_{3/2} (Figura 71b) presenta el doblete correspondiente al nitruro de titanio.

Además se han analizado por XPS las muestras catalizadas (tras introducir las en los precursores metálicos y calcinarlas a 400°C), para saber la cantidad de catalizador localizada en cada región justo antes del crecimiento de nanotubos. Los espectros XPS de Mo y Co se muestran en la Figura 72a y b respectivamente, donde las áreas representan el cociente entre cada catalizador y el elemento mayoritario de la región en que se encuentra (e.d. Mo/Si, Mo/Ti en la Figura 72a y Co/Si, Co/Ti en la Figura 72b).

Comparando estos cocientes, tal y como se observa en la Figura 72, las cantidades de Co y Mo son más de cuatro veces superiores en la región de TiN que en la de silicio limpio (Co/Si= 0.20, Co/Ti= 0.92 y Mo/Si= 0.02, Mo/Ti= 0.10). Este hecho indica claramente la preferencia del catalizador por la región de TiN.

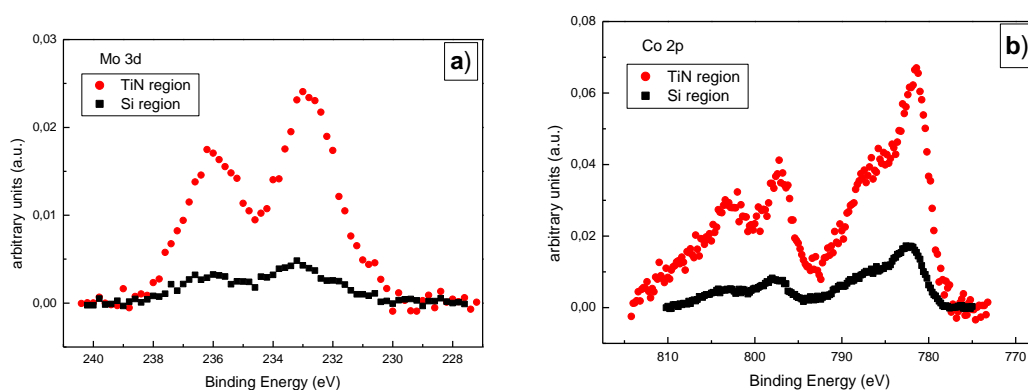


Figura 72. Espectros XPS a) del Mo 3d y b) del Co 2p, en ambas regiones (Si limpio y TiN), después de la deposición de los catalizadores.

Además del los análisis XPS se ha realizado un análisis de AFM de los sustratos catalizados (antes de cualquier crecimiento). Como se ha demostrado anteriormente [1],

la rugosidad del TiN no nos permite distinguir las nanopartículas del catalizador por esta técnica. Por ello, solo se muestra el análisis realizado con esta microscopía, sobre dos muestras de silicio catalizadas. La primera, silicio con una fina capa de su óxido superficial (ya mostrada anteriormente en el capítulo 6, Figura 54c) y la segunda, silicio limpio (Figura 73a y b respectivamente). La cantidad de nanopartículas es significativamente mayor en la muestra con óxido superficial que en la muestra de Si limpio, lo cual concuerda perfectamente con los resultados obtenidos por XPS.

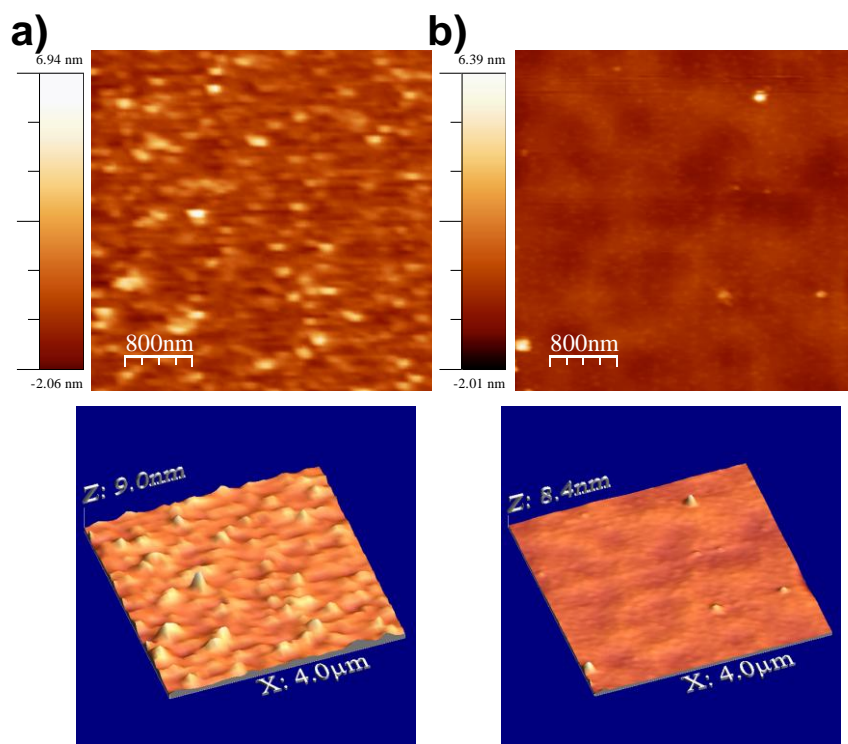


Figura 73. Imágenes AFM en 2D y 3D tras la deposición y calcinación de los catalizadores a) de la superficie de SiO₂ y b) de la superficie limpia de Si.

Los resultados obtenidos tanto por XPS como por AFM coinciden con el estudio detallado de energías libres superficiales realizado y descrito anteriormente. Podemos concluir que la disolución de acetato de cobalto tiene una clara preferencia por la región de TiN frente a la de Si limpio.

7.3.3. Caracterización por FESEM y Raman de los nanotubos sintetizados

Una vez realizada la síntesis de los nanotubos con esta nueva configuración de superficies, se analizan detalladamente las muestras obtenidas. Este análisis nos muestra un espectacular crecimiento de nanotubos de carbono verticalmente alineados situados exclusivamente en las regiones de TiN (Figura 74), mientras que en la región de silicio limpio no crecen nanotubos. La Figura 74a presenta una imagen de microscopía óptica de la estructura micrométrica de silicio limpio y TiN antes de ningún crecimiento de nanotubos. El crecimiento exclusivo de nanotubos de carbono verticalmente alineados sobre las superficies conductoras de TiN se puede observar claramente en las Figura 74b, c y d. Las Figura 74c y d corresponden a ampliaciones respectivas de las Figura 74b y c.

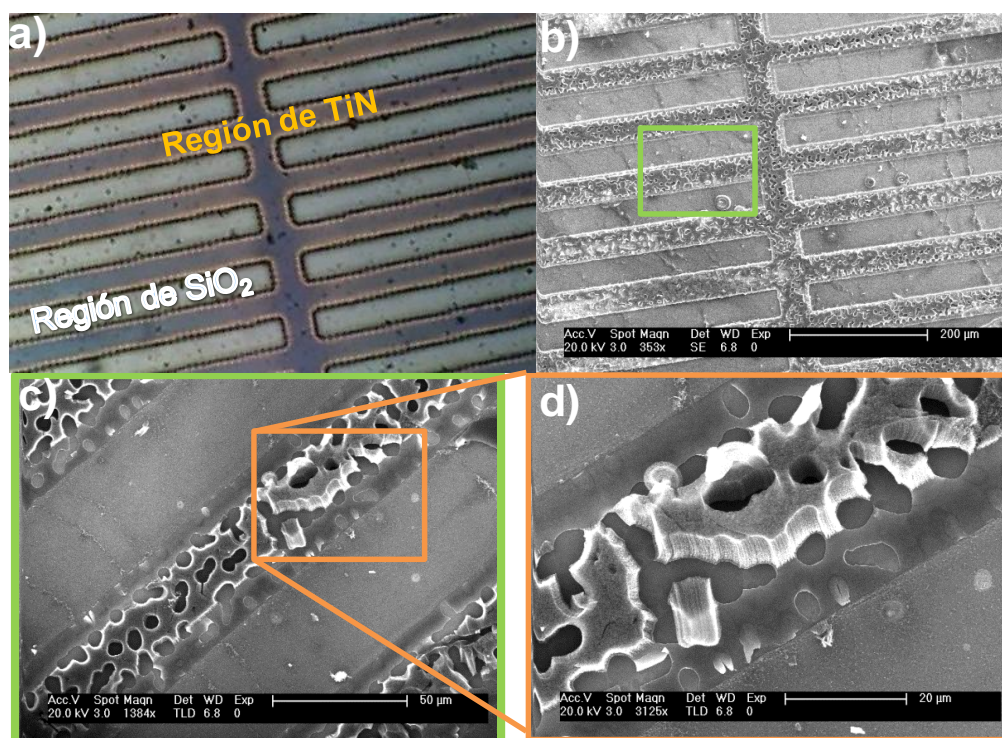


Figura 74. a) Imagen de microscopía óptica del patrón de TiN y Si limpio; b), c) y d) imágenes FESEM tras el crecimiento selectivo de nanotubos de carbono verticalmente alineados.

Por lo tanto, escogiendo adecuadamente los sustratos tras el estudio de energías libres superficiales, se ha obtenido satisfactoriamente el crecimiento selectivo de VA-SWNT

en las regiones de estructura micrométrica, previamente seleccionadas. En la Figura 75 se muestra otro crecimiento selectivo de SWNT, en las regiones conductoras de TiN, en este caso con patrón de malla cuadriculada.

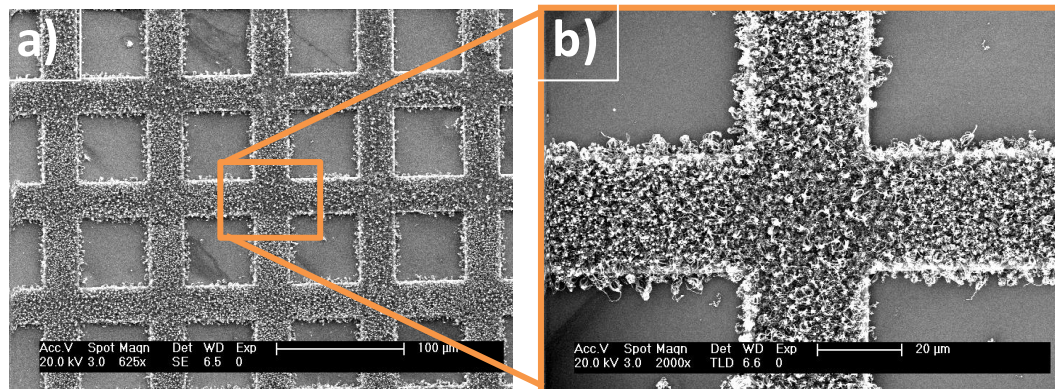


Figura 75. Imágenes FESEM a) del crecimiento selectivo de nanotubos de carbono verticalmente alineados y b) zoom de la imagen anterior.

El objetivo de este crecimiento de nanotubos es poder realizar medidas de emisión de electrones de los nanotubos. Para ello es imprescindible además de obtenerlos sobre superficies conductoras, que crezcan verticalmente alineados, por el efecto punta. Esto se consiguió, tal y como se puede ver en detalle en la Figura 76, donde podemos observar una sección lateral de algunos bloques de nanotubos verticalmente alineados crecidos en el área conductora de TiN.

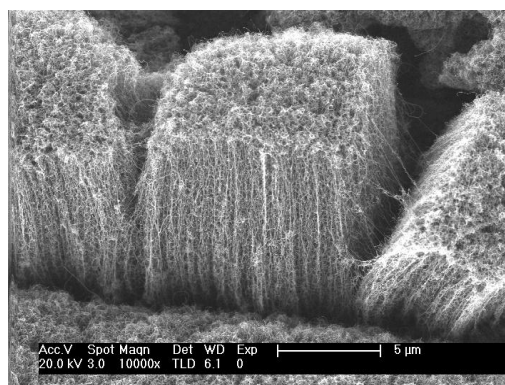


Figura 76. Imagen FESEM del crecimiento vertical de nanotubos de carbono sobre la superficie conductora de TiN.

Una característica necesaria para lograr una mejor emisión electrónica de los nanotubos es que sean de alta pureza y de pared simple. Para comprobar dichas características los nanotubos sintetizados han sido caracterizados por Raman, empleando una fuente láser de 532 nm. Obteniéndose espectros Raman (Figura 77c) indicativos de su alta pureza y completa ausencia de defectos gracias al cociente entre las intensidades de las bandas D y G, tal y como se ha explicado anteriormente. La banda G correspondiente al pico en 1594 cm^{-1} presenta una intensidad muy superior a la de la banda D (indicadora de la presencia de defectos), correspondiente al pico 1293 cm^{-1} .

Un estudio más profundo de la muestra nos permite observar la completa ausencia de nanotubos en la región de Si frente a la aparición de nanotubos verticalmente alineados en la región de TiN. Mediante este nuevo sistema Raman en 3 dimensiones (descrito en el capítulo 3 apartado 3.9.2.) podemos adquirir espectros con información Raman analizando también en el eje Z correspondiente a la altura y profundidad de la muestra. En concreto, en la Figura 77a se muestra una imagen de microscopía óptica de la sección delimitada de la muestra donde se realizó el análisis y la línea específica que ha seguido el equipo Raman para hacer el análisis en profundidad. Este análisis se llevó a cabo desde una altura de $9\text{ }\mu\text{m}$ (eje Z) y a lo largo de $5\text{ }\mu\text{m}$ sobre el eje X. La representación de la distribución de los espectros en el análisis realizado (Figura 77b) presenta claramente la ausencia de nanotubos en la zona de Si (representada en azul) y una longitud mínima de los nanotubos sintetizados (representado en rojo) de $8\text{ }\mu\text{m}$. La existencia de áreas donde los colores son más intensos indica la presencia de materiales de mayor pureza; por lo tanto, los nanotubos más puros y con menor cantidad de defectos se encuentran en la parte superior del crecimiento.

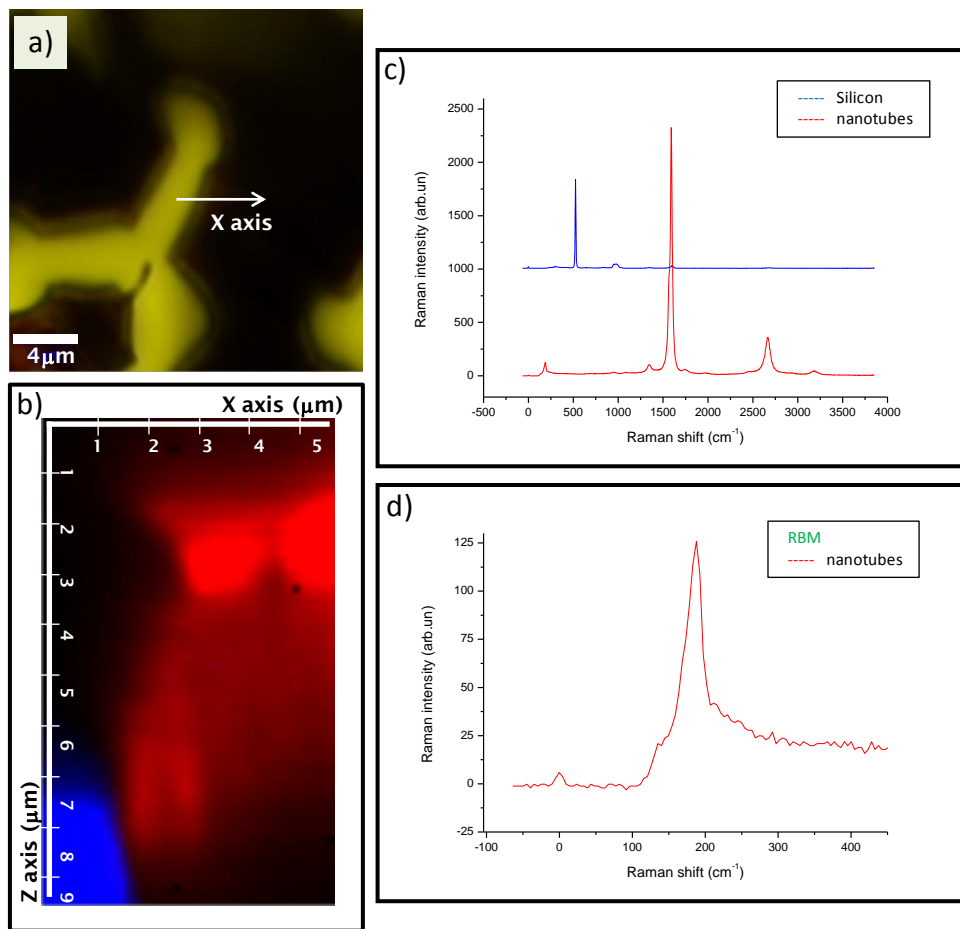


Figura 77. Análisis Raman a) imagen de microscopía óptica de la región analizada por Raman, b) distribución en altura (eje Z) y a lo largo del eje X de los espectros Raman colectados en cada punto, c) espectros Raman de la región de Si (azul) y de los nanotubos de carbono (rojo) y d) ampliación de la región RBM del espectro de los nanotubos.

En la Figura 77d se puede observar una ampliación de la región del espectro Raman donde aparecen los modos de vibración radial (RBM), localizados en los espectros Raman a números de onda inferiores de 300 cm⁻¹. Estos picos nos permiten calcular el diámetro de los nanotubos gracias a la fórmula empírica $d = 248/\text{RBM}$, donde RBM es el número de onda en cm⁻¹ y d es el diámetro del nanotubo en nm. Mediante esta fórmula hemos calculado que el diámetro medio de los nanotubos sintetizados es de 1,32 nm.

7.4. Conclusiones

- Hemos determinado la preferencia del crecimiento de nanotubos mediante el análisis de energías libres superficiales realizado.
- Se han obtenido estructuras micrométricas con áreas bien definidas, donde la frontera entre el silicio limpio y el TiN está perfectamente delimitada. Para así conseguir un crecimiento exclusivo de nanotubos en las regiones conductoras de TiN.
- Los nanotubos de carbono se han sintetizado mediante el método ACCVD, empleando los metales molibdeno y cobalto como catalizadores.
- El crecimiento de nanotubos ha resultado espacialmente confinado exclusivamente en las regiones conductoras de TiN, tal y como se pretendía, produciéndose además un crecimiento de los nanotubos verticalmente alineados. Estos nanotubos presentan las características necesarias para su aplicación como emisores de electrones.
- La calidad de los nanotubos ha sido analizada mediante espectroscopía Raman deduciendo una alta pureza y completa ausencia de defectos en ellos. Finalmente, el diámetro medio calculado también a partir de esta técnica es de 1,32 nm, lo cual indica la presencia de una pared única en los nanotubos obtenidos.

7.5. Bibliografía

- 1.- C. Morant, T. Campo, F. Márquez, C. Domingo, J.M. Sanz, E. Elizalde. “*Mo–Co catalyst nanoparticles: Comparative study between TiN and Si surfaces for single-walled carbon nanotube growth*”. THIN SOLID FILMS 520, Issue: 16; 5232-5238. **2012.**
- 2.- Yosuke SHIRATORI, Koji FURUICHI¹, Suguru NODA, Hisashi SUGIME, Yoshiko TSUJI, Zhengyi ZHANG², Shigeo MARUYAMA and Yukio YAMAGUCHI. “*Field Emission Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Variety of Emitter Morphologies*”. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 47, 6; 4780–4787. **2008.**
- 3.- T. de los Arcos, M.G. Garnier, P. Oelhafen, D. Mathys, J.W. Seo, C. Domingo, J.V. García-Ramos, S. Sanchez-Cortes. “*Strong influence of buffer layer type on carbon nanotube characteristics*”. Carbon 42, 187. **2004.**
- 4.- S. Srividya, S. Gautam, P. Jha, P. Kumar, A. Kumar, U.S. Ojha, J.S.B.S. Rawat, S. Pal.P.K. Chaudhary, R.K. Sinha Harsh. “*Titanium buffer layer for improved field emission of CNT based cold cathode*”. Appl. Surf. Sci. 256, 3563. **2010.**
- 5.- Morant, C; Garcia-Manyes, S; Sanz, F; Sanz, JM; Elizalde, E. “*Nanotribological properties of CN/TiCN/TiN/Si multilayer as determined by AFM*”. NANOTECHNOLOGY Volume: 16, 5; S211-S217. **2005**
- 6.- Prieto, P; Morant, C; Climent-Font, A; Munoz, A; Elizalde, E; Sanz, JM. “*Quantitative analysis of CN/TiCN/TiN multilayers and their thermal stability by Auger electron spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry depth profiles*”. JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A Volume: 24, 2; 250-260. **2006**

- 7.- D.K. Owens, R.C. Wendt, "*Estimation of the surface free energy of polymers*", Journal of Applied Polymer Science, 13, 1741-1917. **1969**.
- 8.- Randolph, SJ ; Fowlkes, JD; Melechko, AV; Klein, KL; Meyer, HM; Simpson, ML; Rack, PD. "*Controlling thin film structure for the dewetting of catalyst nanoparticle arrays for subsequent carbon nanofiber growth*". NANOTECHNOLOGY 18, Issue: 46; 465304. **2007**.
- 9.- Y. Y. Wang, S. Gupta, R. J. Nemanich, Z. J. Liu and C. Q. Lu. "*Hollow to bamboolike internal structure transition observed in carbon nanotube films*". Journal of Applied Physics, no. 98, 014312. **2005**.

Parte III

8.Capítulo 8

Aplicaciones de los nanotubos de carbono

8.1. *Propiedades de emisión de campo de VA-SWNT*

Tal y como se describió en el Capítulo 1, una de las principales aplicaciones que queríamos dar a los nanotubos de carbono crecidos por los métodos aquí descritos, era la emisión de campo para su potencial uso en dispositivos tales como pantallas planas.

Recordemos que la emisión de campo es una forma de arrancar electrones de un sólido mediante la aplicación de un campo eléctrico suficientemente intenso. Para conseguir que los electrones escapen de la superficie es necesario aplicarles energía, por ejemplo

en forma de diferencia de potencial, de manera que al aplicar un campo eléctrico al emisor, los electrones escapan hacia el exterior mediante la formación de túneles cuánticos que les permitan atravesar la barrera de potencial de la superficie. En la emisión de campo, el campo eléctrico propicia la aparición del efecto túnel.

La emisión de campo depende de las propiedades del material emisor y de su forma; así, para un material y un campo eléctrico dados, cuanto más alargado y estrecho sea el emisor, mayor será la corriente de electrones obtenida. Los nanotubos de carbono reúnen ambas características, por lo que son muy buenos candidatos para la emisión electrónica [1]. El principal inconveniente de los nanotubos de carbono es que sus propiedades emisoras dependen totalmente de su estructura y, por tanto, del proceso de síntesis utilizado. La corriente de electrones emitida por un nanotubo de carbono puede verse modificada por la adsorción de moléculas contaminantes y por los defectos en su superficie, por lo que es necesario un gran control del proceso de síntesis, con objeto de lograr nanotubos de alta pureza, de pared simple, orientados verticalmente en dirección al colector, y dispuestos en regiones conductoras prediseñadas. Es importante señalar que si la densidad de los nanotubos es baja, se tendrá una emisión pobre, y si por el contrario es excesivamente alta, también se observará una reducción de la emisión debido a un efecto de apantallamiento del campo eléctrico [2]. Son estas las razones que nos llevaron al diseño de muestras con regiones conductoras de TiN sobre las que se crecieron los nanotubos de carbono, como se describió en el Capítulo anterior.

Para la medición de la emisión de campo se ha montado el dispositivo experimental mostrado en la Figura 78.

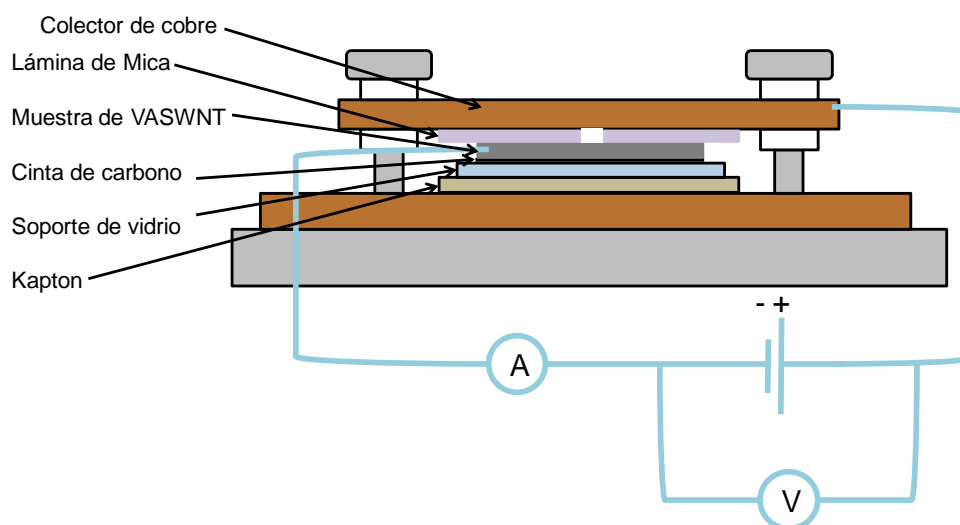


Figura 78. Dispositivo experimental para la medida de la emisión electrónica

La distancia entre ambos electrodos (emisor de nanotubos de carbono y colector de Cu) se mantuvo constante durante cada experimento mediante una lámina de mica (que se usó por su carácter aislante), a la que se practicó un orificio de $\pi \text{ mm}^2$ a través del cual se estableció la corriente de emisión. Dicho orificio se situó sobre las muestras con crecimiento selectivo de VA-SWNT en la región de TiN, obtenidas en el capítulo 7 (Figura 79). El dispositivo se instaló en una pequeña cámara de alto vacío (10^{-4} Pa), conectado a través de un pasamuros a una fuente de corriente y tensión. La mayor dificultad del diseño fue la de poder ajustar la distancia emisor-colector. Esta distancia depende de la longitud de los nanotubos, variando en nuestro caso entre 25 y 50 μm , que corresponde al espesor del separador de mica.

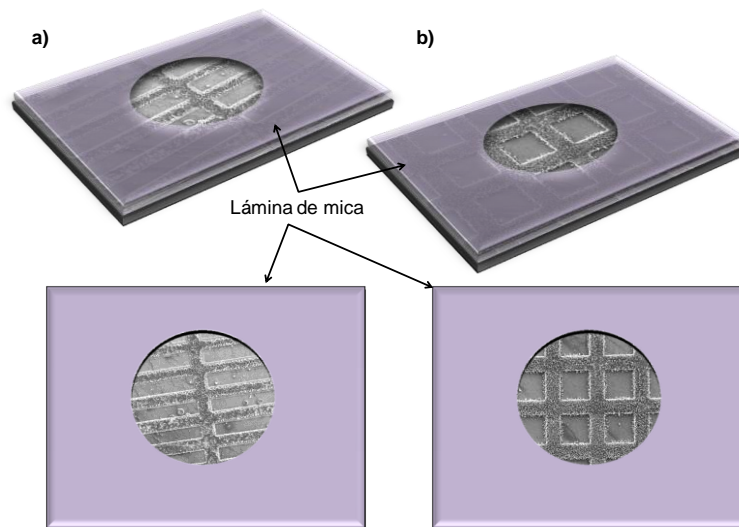


Figura 79. Esquema de la disposición de la lámina de mica sobre las muestras de nanotubos para las medidas de emisión de campo.

Midiendo la corriente colectada en función del voltaje aplicado se obtuvieron las curvas de densidad de corriente $J(\text{A}/\text{cm}^2)$ frente al campo eléctrico aplicado $E = V/d$, donde d es la distancia entre el emisor y el colector, expresada en μm . Estas curvas sirvieron para caracterizar el comportamiento eléctrico de nuestros nanotubos como emisores de electrones.

Nuestro voltaje umbral para colectar una corriente de emisión superior a 1 nA fue entorno a 100 V. Seguidamente pudimos aumentar hasta 450 V, colectándose corrientes cercanas a 1 mA.

Durante las medidas de emisión de campo, se mantuvo el voltaje aplicado hasta que la corriente se estabilizaba. Sobre la misma muestra se repitieron las medidas de emisión varias veces, observando que se produce un desplazamiento en el voltaje umbral, pero el valor de las corrientes son similares.

En la Figura 80 se muestran varias curvas J-E, en las que el campo eléctrico umbral necesario para iniciar la emisión de campo es mayor en cada barrido. Se observa una diferencia mayor entre el 1° y 2° barrido que entre el 2° y el 3°. Esto concuerda con la

observación de un empeoramiento de la presión, tras realizar la 1ª medida, lo que puede indicar una posible degradación de la muestra.

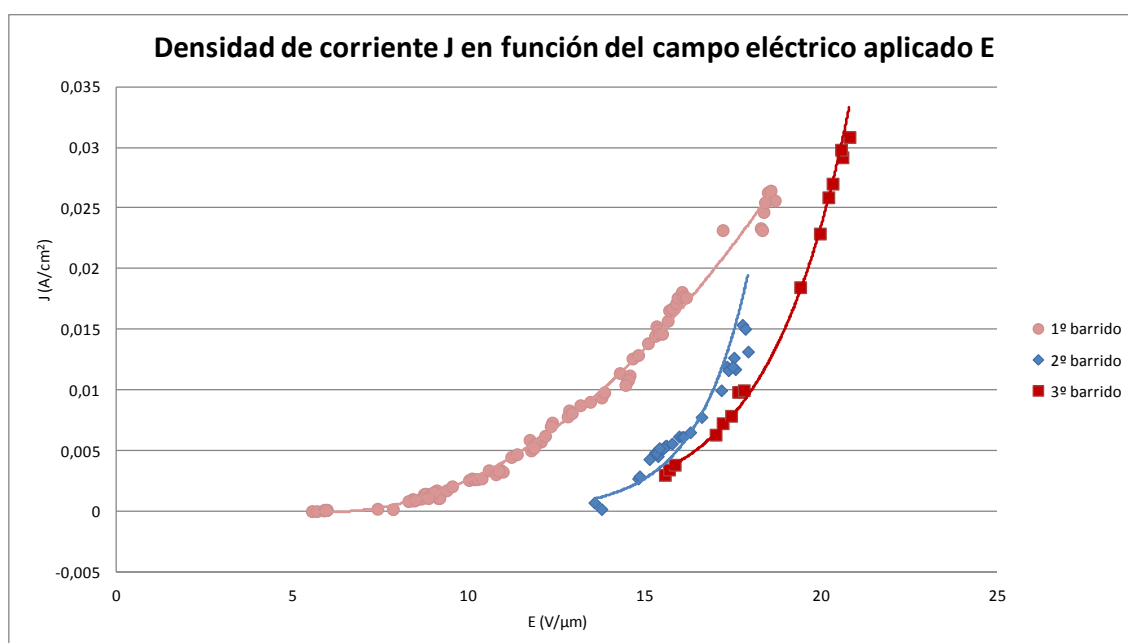


Figura 80. Gráficos de la densidad de corriente J en función del campo eléctrico aplicado E obtenidos para los VA-SWNT.

Una vez obtenidas las curvas J - E , se usó la ecuación de Fowler-Nordheim (FN) para el ajuste de los datos experimentales [3-5]:

$$J_{FN} = \left(\frac{1.54 \times 10^{-6} E_{local}^2}{\phi} \right) \exp \left(- \frac{6.83 \times 10^7 \phi^{1.5}}{E_{local}} \right)$$

donde J_{FN} es la densidad de corriente de emisión (A cm^{-2}), ϕ es la función de trabajo de los emisores y $E_{local} = \beta V$ es el campo eléctrico aplicado a una distancia determinada (V cm^{-1}), siendo β el factor de amplificación de emisión expresado en cm^{-1} y V el voltaje aplicado.

Asumiendo que la función de trabajo de los nanotubos de pared simple es 5.0 eV [6, 7], aplicando logaritmos neperianos a la ecuación FN, se puede calcular el factor de amplificación β a partir de la pendiente de la recta siguiente:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \left(-\frac{6.83 \times 10^7 \phi^{1.5}}{\beta}\right) \times \frac{1}{V} + \ln\left(\frac{1.54 \times 10^{-6} S \beta^2}{\phi}\right)$$

En el gráfico de la Figura 81 se muestran los ajustes indicados para una de las muestras.

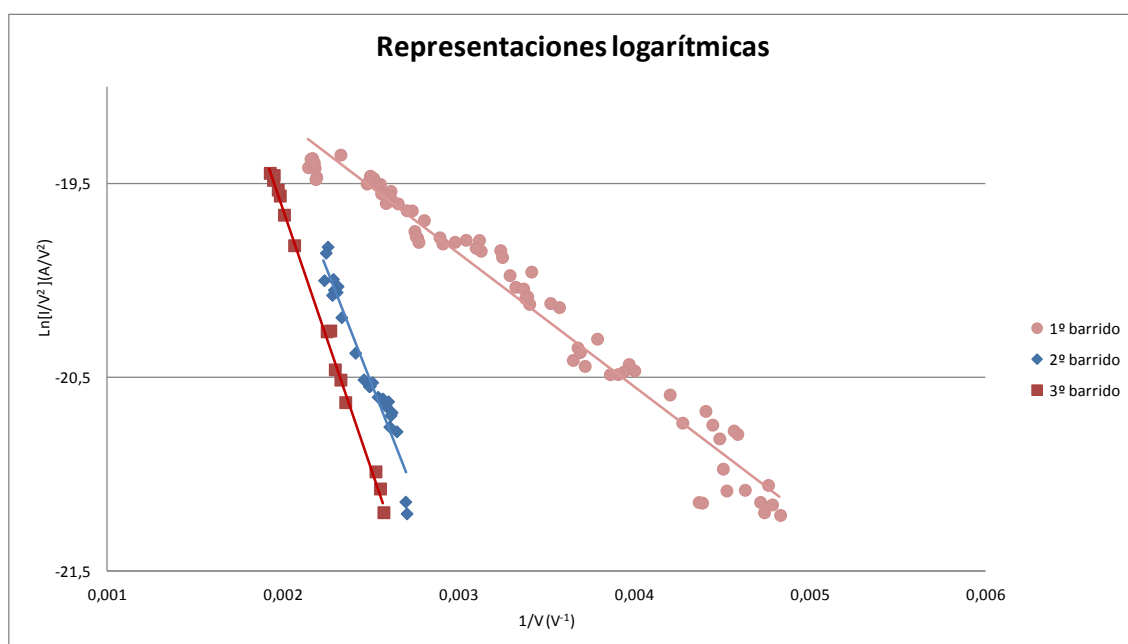


Figura 81. Representaciones logarítmicas y ajustes lineales mediante la ecuación de Fowler-Nordheim.

A partir de estos ajustes hemos obtenido unos valores del factor de amplificación β que se listan en la Tabla 4.

Muestra	Barrido	β (cm ⁻¹)x10 ⁵
1	1°	10,73
	2°	3,29
	3°	2,86
2	1°	6,07
	2°	2,72
	3°	3,37

Tabla 4. Tabla de valores del factor de amplificación β .

En el primer barrido de las dos muestras, el valor del factor β es superior a su valor en los barridos posteriores, posiblemente debido a una degradación de la muestra o de los contactos eléctricos de la misma. En cualquier caso los valores de β son similares a los mejores obtenidos en la literatura [8]. Este factor de amplificación está directamente relacionado con el cociente entre la longitud de los nanotubos y su radio. Dado que el factor de amplificación de la emisión está relacionado con el aspecto geométrico de los nanotubos de acuerdo con la expresión:

$$\beta \times d = h/r$$

donde d es la distancia entre el emisor y el colector, h es la altura de los nanotubos y r el radio de los mismos, podemos estimar un radio aproximado de los nanotubos:

$$r = \frac{h}{\beta \times d} \approx \frac{7\mu m}{8 \times 10^5 cm^{-1} \times 25\mu m} = 3.5 \times 10^{-7} cm = 3.5 nm$$

Esta estimación se ha hecho a partir de una altura de los nanotubos $h=7 \mu m$ procedente de las imágenes FESEM de los nanotubos sintetizados (Figura 76 capítulo 7). Asimismo, el valor de β usado es la media de los dos primeros barridos (Tabla 4). Con ello la estimación del radio=3.5 nm concuerda perfectamente con las medidas TEM, SEM y Raman realizadas.

8.2. Refuerzo de estructuras: cartón ondulado

Como ya hemos indicado en la introducción, una de las aplicaciones de materiales con base carbono es el refuerzo mecánico de estructuras, tales como polímeros, u otros materiales [9]. En concreto, nuestro grupo ha realizado diversos experimentos con nanotubos y nanofibras para reforzar la estructura final de un cartón ondulado pegado con cola en base almidón. Los materiales con base carbono se han añadido a la mezcla de la cola disueltos en agua, en muy pequeñas cantidades en el rango de 0.00002 % a 0.003 % en peso del total de la cola. Es importante indicar, que la cola con base almidón tiene un color blanco opaco, de forma que para su uso industrial es necesario que la coloración final, tras añadir el aditivo con base carbono, sea lo más tenue posible. En la Figura 82 se puede ver claramente la gama de color provocada por las diferentes concentraciones de aditivo.

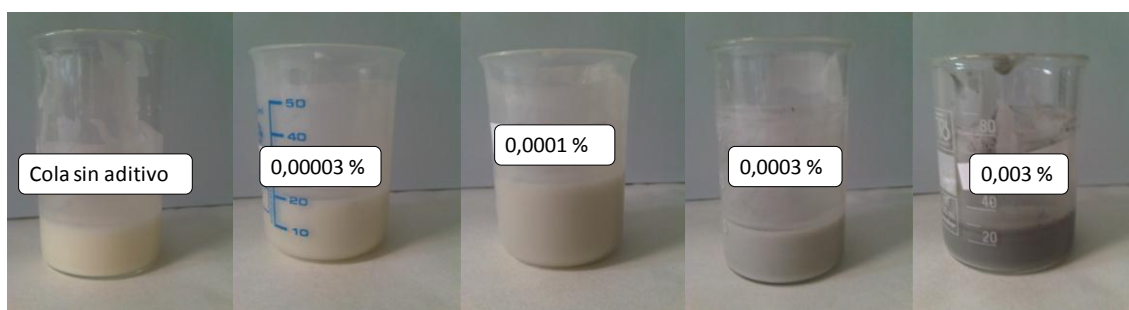


Figura 82. Coloración de las diferentes mezclas tras la adición del aditivo en base carbono.

Una de las mayores dificultades que presentaba el desarrollo de este proyecto, era la extensión de la cola sobre las muestras de cartón de una manera reproducible. Se necesitaba que esta extensión fuese equiparable en todos los casos, para poder comparar el efecto de las diferentes concentraciones de cola. Para ello se usó un equipo Elcometer 4340 (Figura 83) que permite variar el espesor de la cola aplicada mediante una cuchilla

que se puede galgar entre 0,02 y 1 mm; en nuestro caso se utilizó un galgado de 0,3 mm.



Figura 83. Equipo elcometer de extensión de cola.

Por otra parte, este equipo permite preparar una muestra de 10 x 20 cm, sobre la que se añade la cola sin o con el aditivo en base carbono. Una vez extendida la cola, se fabrican probetas de cartón de 3 cm de ancho y 15 cm de longitud, dejando en todos ellos lengüetas de papel sin cola, para poder realizar sobre estas muestras medidas de tracción (Figura 84). Las medidas de tracción se realizaron mediante un equipo INSTRON (Figura 85). Este equipo dispone de dos mordazas en las que se fija la muestra por cada lado de la lengüeta. Una vez en funcionamiento, estas mordazas tiran de cada hoja verticalmente a velocidad constante y en sentido opuesto, registrando continuamente la fuerza necesaria para separarlas.

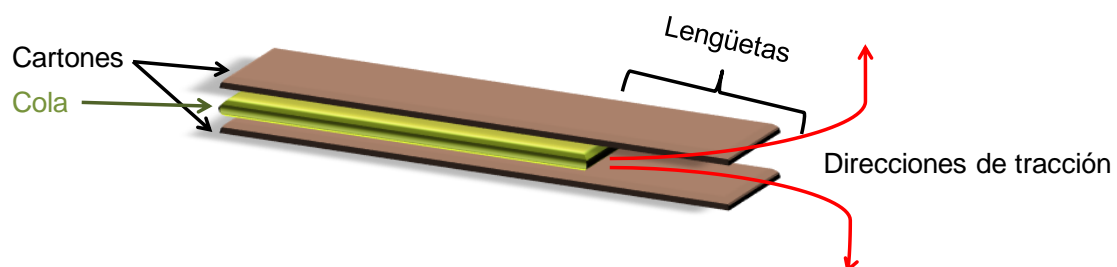


Figura 84. Esquema de una probeta de cartón.

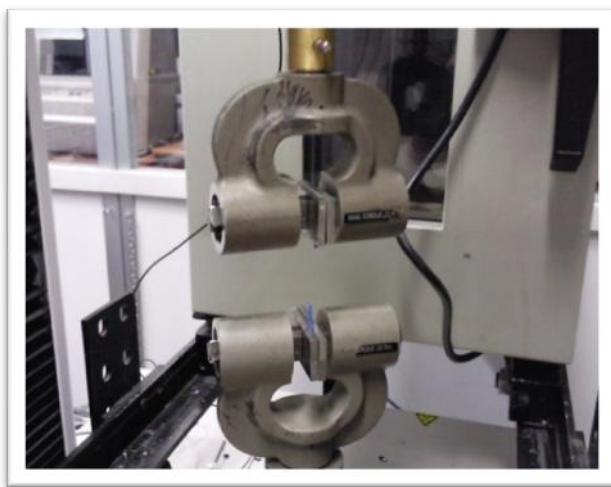


Figura 85. Equipo INSTRON empleado para las medidas.

Se han estudiado concentraciones distintas de aditivos en base carbono en la cola. La adición se realizó originalmente a través de la suspensión de los materiales de carbono en etanol [10]. El uso del mismo como disolvente facilita la obtención de una suspensión más homogénea de estos materiales. Sin embargo, teniendo en cuenta que la base de la cola es almidón y agua, finalmente se añadieron estos materiales basados en carbono dispersos en agua.

En la Tabla 5 se muestran los valores promedio de los resultados obtenidos sobre algunas de las probetas de diferente gramaje (M1 y M2) fabricadas en el laboratorio.

Muestra	Espesor depositado	Promedio Carga (N)	% de mejora	Promedio de % de mejora
M1 cola sin aditivo	0,3 mm	3,63	27%	25%
M1 cola con aditivo	0,3 mm	4,62		
M2 cola sin aditivo	0,2 mm	3,69	23%	
M2 cola con aditivo	0,2 mm	4,54		

Tabla 5. Resumen de las medidas de tracción realizadas.

Gracias a que la totalidad de este proyecto se llevó a cabo en colaboración directa con una empresa, se pudieron fabricar a gran escala (cadena de producción en fábrica) probetas de las mismas dimensiones (3 cm de ancho y 15 cm de longitud) y con el mismo formato de lengüetas (MF1 y MF2), para poder comparar los resultados con los de las muestras de laboratorio. Los resultados obtenidos fueron incluso mejores que los anteriores, tal y como se muestra en la Tabla 6.

Muestra	Promedio Carga (N)	% de mejora
MF1 cola sin aditivo	10,2	47%
MF1 cola con aditivo	15	
MF2 cola sin aditivo	4,6	37%
MF2 cola con aditivo	6,3	

Tabla 6. Resumen de las medidas de tracción realizadas sobre las muestras de fábrica.

Finalmente, con objeto de observar la interacción entre el aditivo y la cola, se analizaron las muestras por microscopía FESEM.

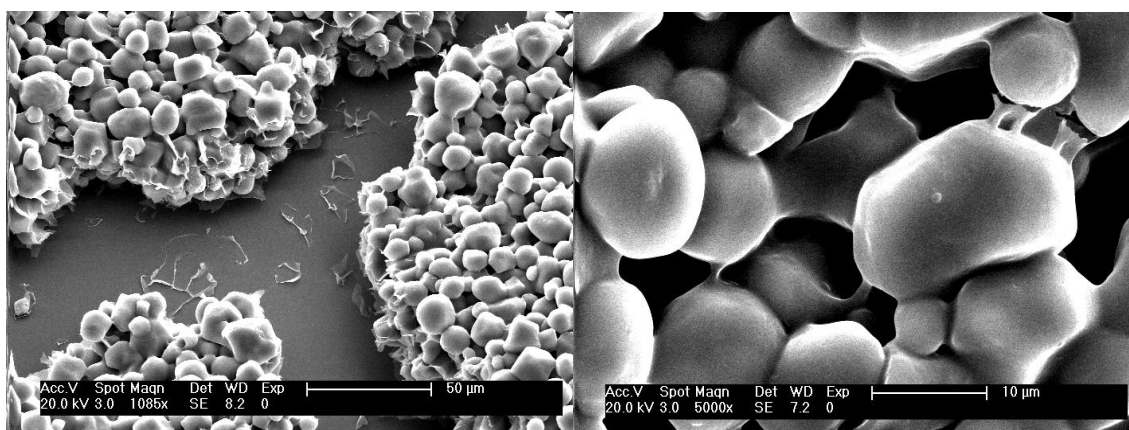


Figura 86. Imágenes FESEM de la cola en base almidón.

Las primeras muestras analizadas (Figura 86) no contenían ningún aditivo. Por otro lado, las imágenes de la cola con aditivos, se presentan en la Figura 87, donde se muestran los nanofilamentos de carbono adheridos a los puentes entre gránulos de almidón de la cola y sobre los mismos gránulos.

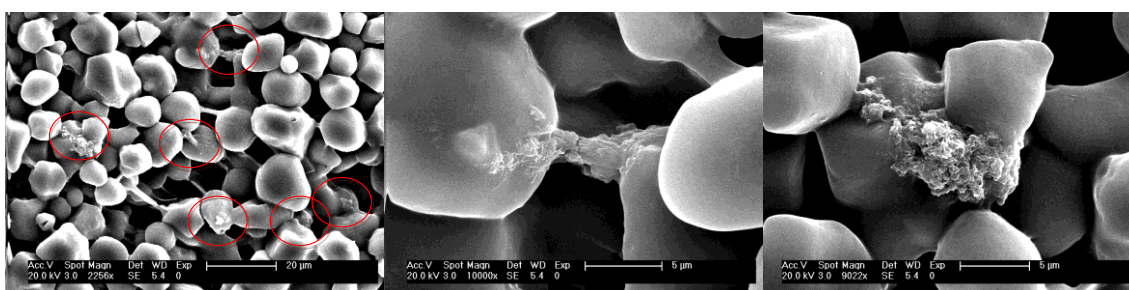


Figura 87. Imágenes FESEM de la cola en base almidón con el aditivo en base carbono.

De manera complementaria, observamos por microscopía electrónica muestras de cola con aditivo, tras el tratamiento térmico necesario para la fabricación de los cartones. La Figura 88 muestra cómo los nanofilamentos gráficos penetran dentro de los gránulos del almidón debido a este tratamiento térmico. Pueden observarse también las diferentes zonas del material que presenta nanofilamentos gráficos y las zonas que no presentan estos nanofilamentos. Como es bien conocido, para obtener las imágenes SEM los

electrones inciden sobre la superficie analizada, y en estas imágenes puede observarse cómo las zonas con nanofilamentos (buenos conductores térmicos) quedan inalteradas, mientras que las zonas sin nanofilamentos se agrietan y cuartean. Este hecho es debido a la conductividad de estos materiales con base carbono.

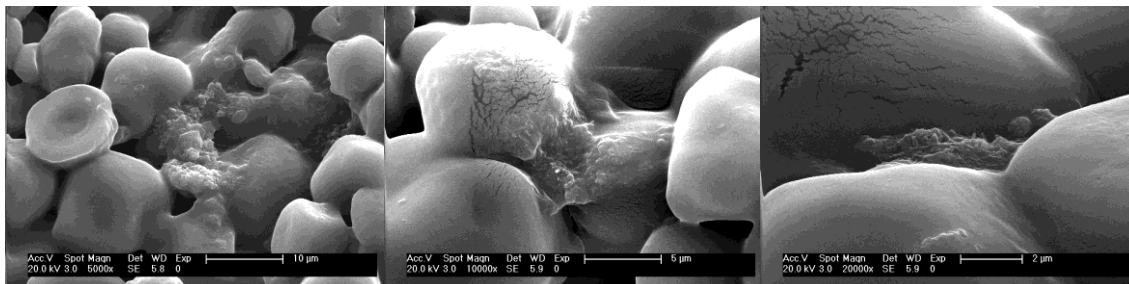


Figura 88. Imágenes FESEM de la cola en base almidón con el aditivo en base carbono tras el tratamiento térmico.

En este proyecto se ha conseguido reforzar la estructura de la cola en base almidón para obtener una mejor unión de los cartones entre sí. Estos resultados han dado lugar a una patente [11].

8.3. *Deposición de nanotubos en sustratos transparentes y aislantes*

La tercera aplicación que hemos dado a los nanotubos de carbono ha sido la fabricación de una película delgada conductora y transparente aplicada a un sustrato aislante, que es de gran interés científico en la actualidad, debido a que forma parte de muchos dispositivos. Dependiendo de su resistividad laminar, estas películas delgadas pueden ser utilizadas en aplicaciones tales como la emisión de campo, en dispositivos fotovoltaicos, etc.

Hasta ahora los materiales más utilizados para fabricar estas capas conductoras transparentes han sido los óxidos metálicos, y en particular el ITO (óxido de indio y estaño) [12]. Pero, además de su elevado precio debido a la escasez del indio, el ITO requiere unas condiciones muy específicas de procesado, tales como el uso de sistemas de vacío o altas temperaturas. Además puede ser muy frágil, y es muy poco resistente al doblado, por lo que es un mal candidato para sustratos flexibles termosensibles.

Como principal candidato para sustituir al ITO destacan las capas delgadas de nanotubos de carbono [13], debido tanto a su bajo precio como al hecho de poder depositarlas sobre un sustrato flexible, con baja reflectividad y una conductividad adecuada.

Se ha usado como sustrato el polietilentereftalato (PET) comercial, un polímero termoplástico de alta transparencia, muy utilizado en la industria. Una de las dificultades de depositar los nanotubos sobre el PET es que, debido a la forma alargada de los nanotubos, éstos están sujetos a fuerzas de Van der Waals que hacen que se unan entre ellos y formen agregados. Para dispersarlos hemos utilizado un surfactante, por su habilidad para dispersar los nanotubos en altas concentraciones y que puede ser eliminado posteriormente en el proceso de lavado.

Los surfactantes más utilizados para la dispersión de nanotubos son sodium dodecyl sulfate (SDS), Triton X-100 y sodium dodecylbenzene sulfo-nate (NaDDBS). En nuestro caso hemos usado un surfactante comercial iónico (docusato sódico, $C_{20}H_{37}NaO_7S$) que se diluyó en agua desionizada para luego dispersar los nanotubos en esta disolución. Las moléculas del surfactante se adsorben en la superficie del nanotubo y los iones SO_3^- se disponen alrededor del nanotubo en la forma que muestra la Figura 89:

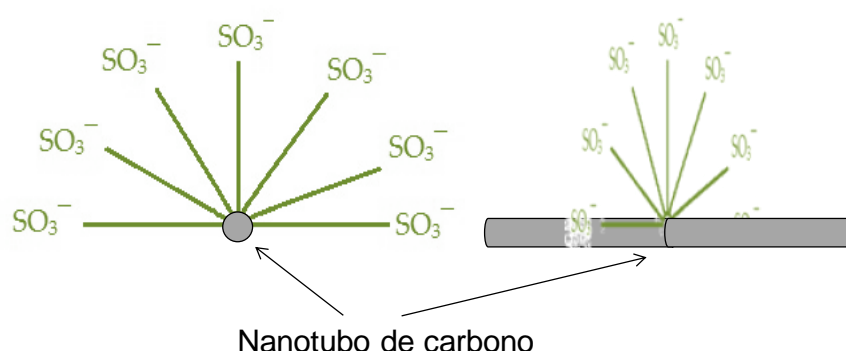


Figura 89. Disposición de las moléculas de surfactante alrededor del nanotubo.

El surfactante empleado se espesa al diluirlo en agua, por lo que cuanto mayor es la cantidad de surfactante utilizado, mayor es la viscosidad de la mezcla.

Para conseguir una buena capa conductora transparente hay que jugar con los siguientes parámetros de preparación: proporción del surfactante, concentración de nanotubos de carbono, tiempo de centrifugado de las disoluciones, condiciones de deposición y secado de la muestra.

En primer lugar se prepara una disolución del surfactante en agua desionizada, con un porcentaje que se ha ido variando desde el 1% hasta el 30% en peso. Tras agitar manualmente hasta que el surfactante quedase bien diluído en el agua, se añadieron los nanotubos previamente molturados en un mortero de ágata, en las proporciones

recomendadas en la literatura [14] (0,5 mg/ml, 1 mg/ml y 2 mg/ml) y se sonicó durante al menos dos horas en un baño de ultrasonidos.

Se observó que para las mezclas con 1 y 2 mg/ml de nanotubos se deben usar cantidades de surfactante superiores al 15% para lograr una buena dispersión de los nanotubos.

Para depositar la dispersión se utilizó el equipo empleado en la aplicación de la cola del apartado anterior (Elcometer 4340). En éste equipo la cuchilla dispensadora se desplaza a una velocidad constante regulable y se usó con el galgado necesario para depositar capas de 100 μm .

Tras depositar la disolución sobre el PET, se introdujo la muestra en un horno a 60 grados durante al menos 30 minutos, con el objetivo de que se evaporase el agua presente en la capa.

Una vez que la solución está seca sobre el sustrato hay que proceder a su limpieza, debido a que el surfactante que rodea los nanotubos es aislante y además empeora la transparencia de la capa.

El lavado se realizó con etanol, que disuelve el surfactante, mientras que el secado se llevó a cabo mediante la técnica de la barra caliente (“Heating Bar”) [15], en la que la cara limpia del sustrato de la muestra se desliza sobre un borde a 100°C, de manera que la disolución se vaya evaporando a lo largo de una línea caliente que va arrastrando los restos de surfactante hacia el extremo, quedándose así sobre la superficie solamente los nanotubos.

Tras el lavado sumergimos las muestras con mayor conductividad en HNO_3 al 65% e inmediatamente las aclaramos en agua desionizada y las sometemos al mismo proceso de secado que antes. Repetimos estos pasos dos veces. Esta fase es crucial para aumentar la conductividad de la capa, ya que tras el proceso la resistencia medida disminuye entre 20 y 30 veces. Además, la transmitancia no se ve afectada.

Mediante microscopía FESEM podemos observar (Figura 90) la capa conductora de una de las muestras, que si bien no parece perfectamente homogénea, sí que está recubierta completamente por un entramado de nanotubos interconectados entre sí responsables de la conductividad que presenta la muestra.

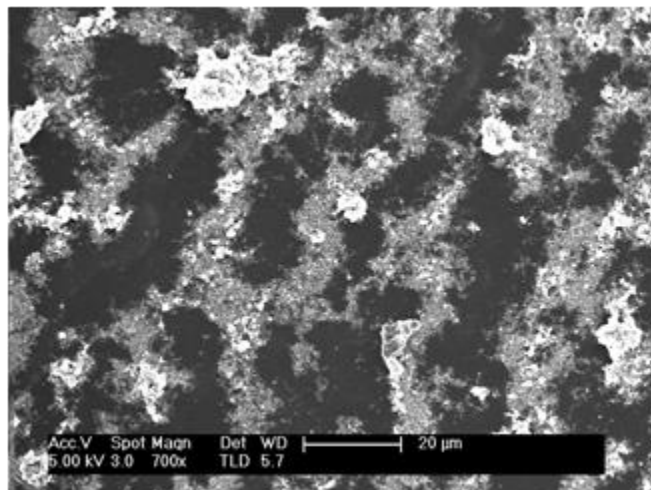


Figura 90. Imagen FESEM de la película conductora presente en una de las muestras.

Los dos factores principales a tener en cuenta en un film conductor transparente (TFC) son su resistividad laminar y su transparencia.

La conductividad de las TCF se expresa siempre en función de su resistividad laminar, que se midió con un equipo de cuatro puntas.

Para evaluar la transparencia de las muestras se midió la transmitancia mediante un espectrofotómetro Cary-100. Los datos representados en la Figura 91 son los promedios de varias medidas, realizadas a 550 nm. Como cabía esperar, las muestras con mayor conductividad son las que presentan menor transmitancia.

Transmitancia media a 550 nm vs resistencia

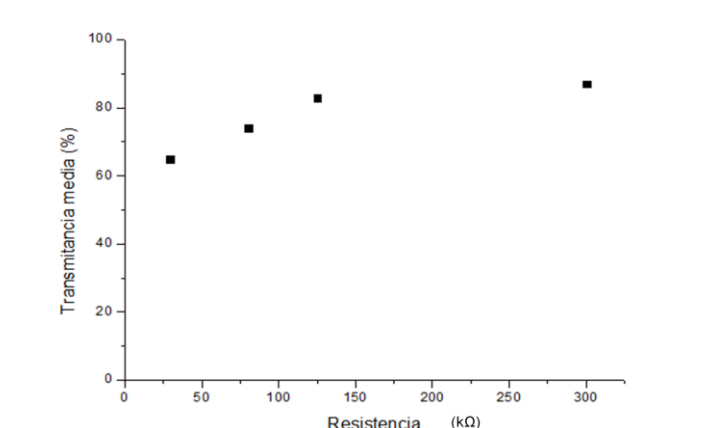


Figura 91. Gráfico de resultados de las medidas de transmitancia frente a la resistencia que presenta cada muestra.

El método presentado describe una manera sencilla, económica y escalable de depositar capas delgadas conductoras de nanotubos de carbono sobre PET, siendo los resultados comparables a los obtenidos en la literatura.

8.4. Bibliografía

- 1.- Bonard, JM; Kind, H; Stockli, T; Nilsson, LA. “*Field emission from carbon nanotubes: the first five years*”. SOLID-STATE ELECTRONICS 45, 6; 893-914. **2001**
- 2.- Sato, H; Haruki, K; Watanabe, M; Hata, K; Saito, Y. “*Effect of geometry of a vertically aligned carbon nanotube pillar array on its field-emission properties*”. SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS 44, Issue: 6; 776-779. **2012**.
- 3.- Fowler RH, Nordheim L: “*Electro emission in intense electric fields*” Proc. R.Soc. Lond. Ser. A 119:173. **1928**
- 4.- Neupane, S; Lastres, M; Chiarella, M; Li, WZ; Su, QM; Du, GH. “*Synthesis and field emission properties of vertically aligned carbon nanotube arrays on copper*”. CARBON 50, Issue: 7; 2641-2650. **2012**.
- 5.- F.Giubileo et al. “*Field emission properties of as-grown multiwalled carbon nanotube films*”. Carbon 50; 163-169. **2012**.
- 6.- Bonard JM, Salvétat JP, Stockli T, de Heer WA, Forro L, Chatelain A. “*Field emission from single-wall carbon nanotube film*”. Appl Phys Lett; 73(7):918–20. **1998**.
- 7.- Gao, RP; Pan, ZW; Wang, ZL. “*Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes*”. APPLIED PHYSICS LETTERS 78, Issue: 12; 1757-1759. **2001**.
- 8.- Yosuke SHIRATORI, Koji FURUICHI¹, Suguru NODA, Hisashi SUGIME, Yoshiko TSUJI, Zhengyi ZHANG², Shigeo MARUYAMA and Yukio YAMAGUCHI. “*Field Emission Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Variety of Emitter Morphologies*”. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 47, 6; 4780–4787. **2008**.

-
- 9.- Li, J; Luo, RY; Bi, YH; Xiang, Q; Lin, C; Zhang, YF; An, N. *"The preparation and performance of short carbon fiber reinforced adhesive for bonding carbon/carbon composites"*. CARBON 46 Issue: 14; 1957-1965. **2008**.
- 10.- Dehghani, S; Moravvej-Farshi, MK. *"Temperature dependence of electrical resistance of individual carbon nanotubes and carbon nanotubes network"*. MODERN PHYSICS LETTERS B 26, 21. **2012**.
- 11.- Patente. N°: P-201231277, "Composición adhesiva, método de obtención y su uso en la fabricación de productos".
- 12.- Arlindo, EPS; Lucindo, JA; Bastos, CMO; Emmel, PD; Orlandi, MO. *"Electrical and Optical Properties of Conductive and Transparent ITO@PMMA Nanocomposites"*. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 116, 23; 12946-12952. **2012**.
- 13.- W. S. Jang, S. S. Chae, S. J. Lee, K. M. Song and H. K. Baik, *"Improved electrical conductivity of a non-covalently dispersed graphene-carbon nanotube film by chemical p-type doping"*, Carbon 50, 943-951. 2012.
- 14.- E.Tkalya,M. Ghislandi,G. de With, C. E. Koning, *"The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites"*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 17, 225-232. **2012**.
- 15.- L. Hu, G. Gruner, J. Gong, CJ Kim, B- Hornbostel, *"Electrowetting devices with transparent single-walled carbon nanotube electrodes"*, Applied Physics Letters 90, 093124 (2007)

Parte IV

9.Capítulo 9

Síntesis mediante CVD de nanohilos de Si

Como ya se ha mencionado en la introducción, la técnica de síntesis de nanotubos de carbono se ha utilizado asimismo para el crecimiento de nanohilos de silicio, con el fin de aplicarlos en nanotecnología de manera complementaria a los nanotubos. Se han sintetizado nanohilos de silicio por “chemical vapor deposition” y empleando diferentes catalizadores depositados por “sputtering”. Mediante este procedimiento CVD se crecieron nanohilos de Si, compuestos por un corazón de silicio metálico recubierto por una capa de óxido de silicio. Actualmente, la mayoría de las técnicas para la síntesis de

nanohilos de silicio emplean como fuente de silicio gases de silano, perjudiciales para la salud y el medioambiente [1, 2]; sin embargo, la síntesis realizada en este capítulo emplea como sustrato y fuente el mismo material: obleas de silicio tipo p monocristalinas, con orientación 100.

9.1. Procedimiento experimental

Se han sintetizado nanohilos de silicio por el método de chemical vapor deposition (CVD) sobre sustratos de silicio y sin emplear fuentes adicionales de este material. Los gases empleados en el procedimiento de síntesis han sido hidrógeno y argón. El análisis de los factores necesarios para generar el crecimiento de nanohilos ha requerido un estudio completo de cada uno de sus parámetros.

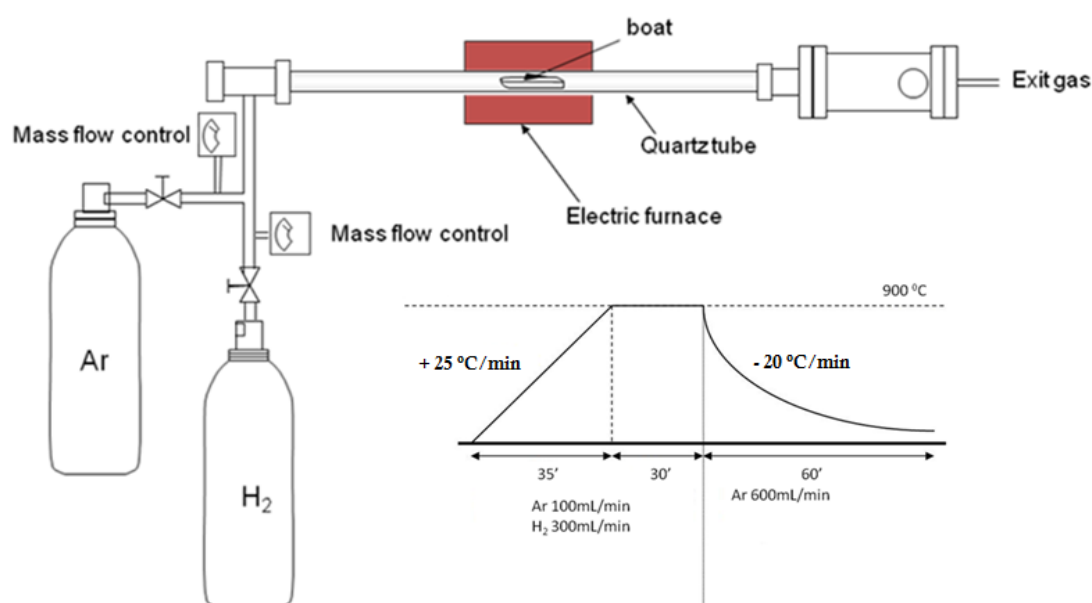


Figura 92. Esquema del equipo CVD y las rampas de temperatura empleados para la síntesis de nanohilos de silicio.

9.1.1. Procedimiento CVD para la obtención de nanohilos de silicio

El procedimiento CVD se realiza a presión atmosférica. Las condiciones de síntesis empleadas se describen a continuación: se introduce en el sistema un flujo de gases formado por una corriente de Ar de 100 cm³/min y una corriente de H₂ de 300 cm³/min,

este flujo de gases se mantiene constante durante 65 minutos. En ese tiempo se produce la fusión tanto del silicio como del oro, asimismo se genera también el crecimiento de los nanohilos de silicio. Para finalizar la síntesis, el horno se enfría mediante una corriente de argón ($600 \text{ cm}^3/\text{min}$) hasta temperatura ambiente. El argón actúa como disolvente de la reacción y el hidrógeno, como veremos a continuación, evita que la capa superficial de óxido de los nanohilos sea excesiva.

9.1.2. *Catalizadores empleados y temperatura de crecimiento*

Se han realizado síntesis a diferentes temperaturas, en el rango de 800 a 1000°C, empleando catalizadores de: hierro, platino, níquel y oro. Inicialmente, siguiendo el procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono a partir de membranas de alúmina nanoporosas, se emplearon también dichas membranas recubiertas por los catalizadores para la obtención de nanohilos de silicio [3].

De entre los catalizadores ensayados para realizar estas síntesis, tras evaluar el rendimiento de cada reacción por microscopía FESEM, se determinó que el oro era el mejor catalizador, cuyos resultados indicaron la mayor densidad de nanohilos de silicio sintetizados. Además, se encontró que la membrana de alúmina no era necesaria para el crecimiento, lo cual simplificó enormemente el procedimiento. A partir de ahora, la síntesis de nanohilos descrita se referirá a sustratos de silicio recubiertos por 10 nm de Au.

Dentro del rango de temperaturas estudiado (800-1000°C), Figura 93, la temperatura de 900°C fue la adecuada para obtener un rendimiento de reacción óptimo. A temperaturas más altas (1000°C) el crecimiento resultó completamente inhibido [4], mientras que a temperaturas menores (800°C) la densidad del crecimiento disminuyó considerablemente (Figura 93c).

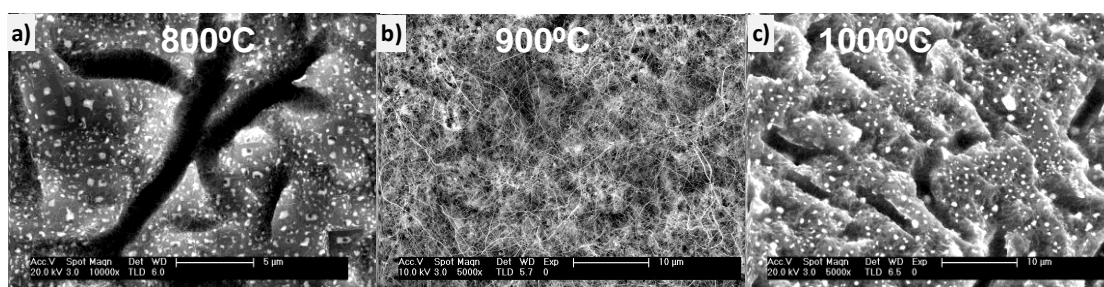


Figura 93. Imágenes FESEM de los resultados de los crecimientos de nanohilos sobre la cara rugosa de las muestras de silicio a distintas temperaturas: a) 800°C, b) 900°C y c) 1000°C.

El rango de temperaturas escogido se debe a la necesidad de superar la temperatura del punto eutéctico del diagrama de fases del oro-silicio (Figura 94), esta temperatura es de 363°C. Igualmente, es importante fundir tanto el oro (T^a de Fusión 1064.43°C) como el silicio (T^a de Fusión 1414°C), pero en ambos casos su punto de fusión no será tan alto como los que aparecen en el diagrama de fases (correspondientes al material en volumen), ya que el oro se encuentra en una fina lámina superficial de 10 nm de espesor y no es necesario fundir el silicio por completo, solamente la parte que se encuentra en contacto con el oro (la parte superficial de la muestra).

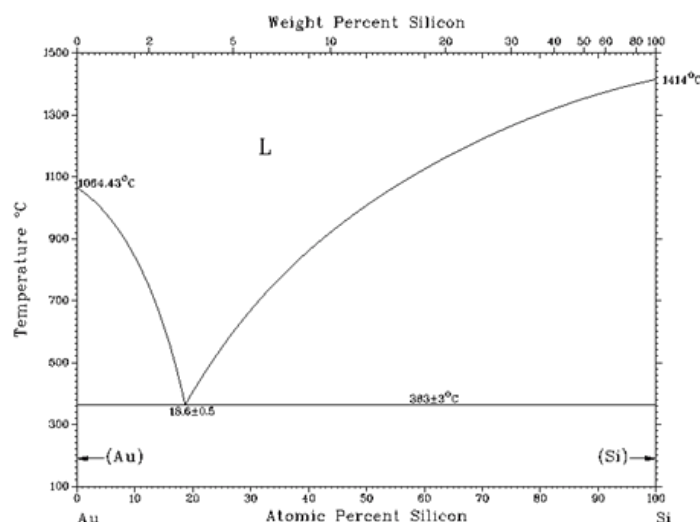


Figura 94. Diagrama de fases oro-silicio.

Al fundirse el oro, se disgrega en pequeñas gotas que cubren toda la superficie de la muestra. Como además la temperatura de reacción es superior a la eutéctica, el silicio fundido bajo las nanopartículas de oro se va incorporando a ellas. La aleación que se va formando puede aceptar una cantidad limitada de silicio, por lo tanto, cuando se llega a este límite comienza a crecer el nanohilo de silicio, debajo de la nanopartícula catalizadora (Figura 95) [5]. Según va aumentando la cantidad de silicio incorporada a la aleación, el nanohilo sigue creciendo verticalmente, sosteniendo la nanopartícula sobre sí mismo. Este modelo de crecimiento se denomina vapor-líquido-sólido (VLS) e indica que el silicio que se va incorporando a la nanopartícula se encuentra en estado vapor, la nanopartícula catalítica en estado líquido y finalmente el nanohilo de silicio en estado sólido [6]. Como es bien conocido, el silicio metálico en presencia de una pequeña cantidad de oxígeno se oxida superficialmente; este hecho ocurre con los nanohilos de silicio a medida que van creciendo bajo la nanopartícula, y la envoltura de óxido de silicio les protege de posteriores oxidaciones.

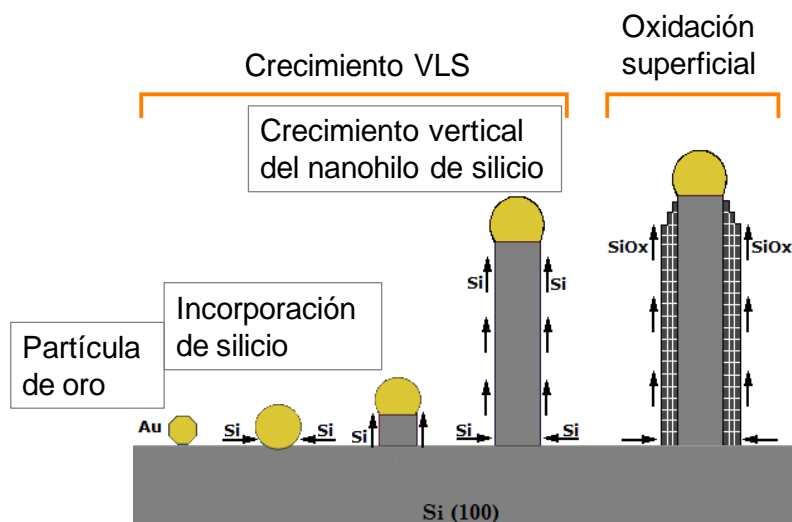


Figura 95. Esquema del proceso de crecimiento de nanohilos de silicio.

9.2. Resultados

9.2.1. Morfología del sustrato.

Tal y como ya hemos visto, al igual que en el caso de los nanotubos de carbono, la síntesis de nanohilos de silicio requiere la formación de nanopartículas del metal catalizador, en nuestro caso el oro. En los crecimientos realizados en las muestras de silicio se observa que sobre la cara pulida de los sustratos aparecen estructuras agrietadas con un patrón rectangular (Figura 96). Cuando se somete la muestra al mismo tratamiento térmico, pero sin el metal catalizador, aparece el mismo patrón de grietas aunque en mucha menor cantidad y más dispersas. Esta fragmentación con direcciones preferenciales (debido a la estructura monocristalina tipo 100 del silicio) se provoca por pequeños defectos o impurezas sobre la superficie de la muestra, y este hecho se ve acentuado por la fusión tanto del oro como del silicio y la formación de aleaciones entre ellos.

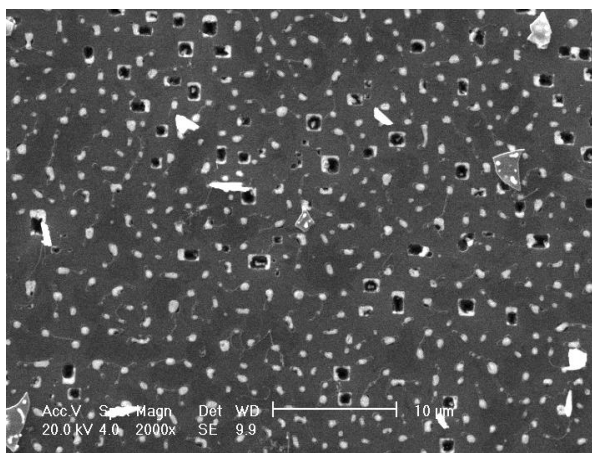


Figura 96. Imagen FESEM del resultado del tratamiento térmico con oro, a 900°C, sobre la cara pulida del Si (100).

Como se puede observar en las imágenes sobre la superficie del silicio, las partículas de oro, que aparecen dentro de las grietas, tienen un tamaño micrométrico [7]. Como hemos anticipado, este tamaño de catalizador no provoca crecimiento de nanohilos, por ello en la superficie del material sólo se observan algunos nanohilos de silicio aislados.

9.2.1.1. Defectos estructurales nativos

Cabe destacar sin embargo, que en el mismo sustrato mostrado anteriormente, silicio pulido, aparecen zonas donde el crecimiento de nanohilos es muy abundante; zonas como los bordes o donde existen pequeños defectos estructurales (Figura 97a). Considerando esta preferencia, se realizó la síntesis empleando la misma muestra de silicio, pero recubriendo de oro la cara no pulida, cuya superficie rugosa presenta pequeñas cavidades que se pueden considerar como defectos estructurales nativos. El resultado fue muy satisfactorio tal y como se observa en la Figura 97b, donde toda la superficie aparece cubierta por una gran densidad de nanohilos de silicio.

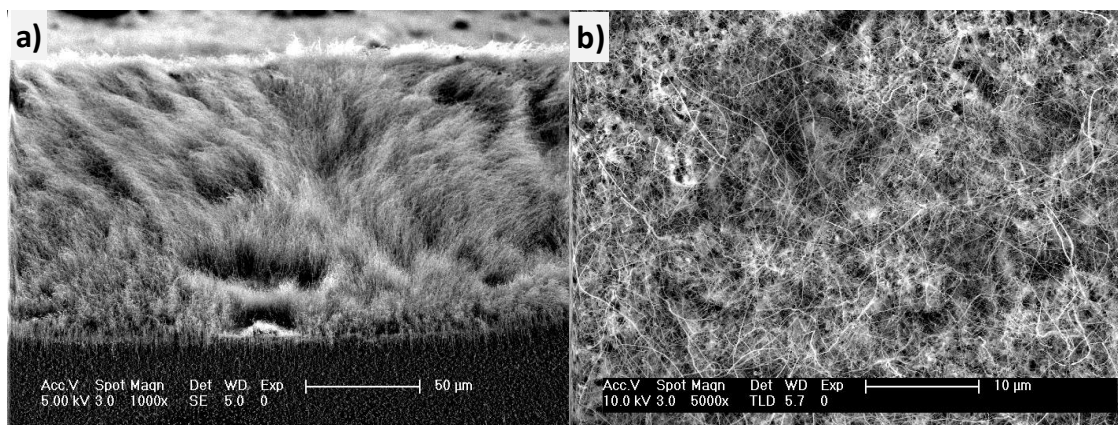


Figura 97. Imágenes FESEM del crecimiento de nanohilos de silicio a) en un borde de la muestra y b) en la cara no pulida de la muestra.

Estos resultados se deben a la formación de nanopartículas de oro en las regiones con rugosidades o defectos. En la superficie del material las partículas de oro son de tamaño micrométrico, tal y como se puede observar claramente en la parte superior de la Figura 98, mientras que en el borde de la muestra son de tamaño nanométrico y generan multitud de nanohilos. Podemos por lo tanto predecir que si sobre la muestra existen defectos de cualquier tipo, que modifiquen la superficie del material originando

pequeñas cavidades, las partículas de oro se fundirán en ellas y formarán nanopartículas que catalizarán el crecimiento de los nanohilos.

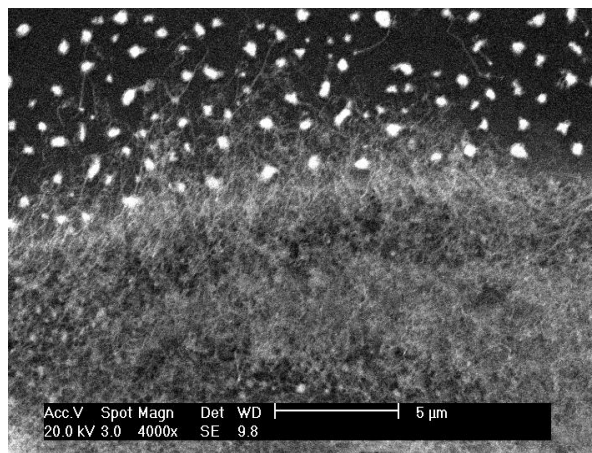


Figura 98. Imagen FESEM del crecimiento de nanohilos de silicio en un borde de la muestra, donde se puede observar además la superficie de ésta.

9.2.1.2. Defectos estructurales inducidos

Con el fin de corroborar el hecho de que el oro se funde formando nanopartículas catalizadoras exclusivamente en regiones donde la superficie del sustrato no es completamente lisa, se indujeron defectos estructurales de tamaños nano y micrométricos. Estas diferentes morfologías se estudiaron con el fin de favorecer un mayor crecimiento de nanohilos.

Por una parte, se realizaron microindentaciones, donde la huella de la punta de diamante del indentador generaba rombos y grietas longitudinales (Figura 99). Tras recubrir la muestra con oro y realizar la síntesis, se observó que el crecimiento de nanohilos ocurría únicamente en los bordes y grietas de las indentaciones realizadas (Figura 100). Además, se realizaron indentaciones periódicas y a la distancia adecuada para conseguir la unión entre las grietas provocadas por éstas. De esta forma, los nanohilos sintetizados en estas posiciones también se unían (Figura 100a).

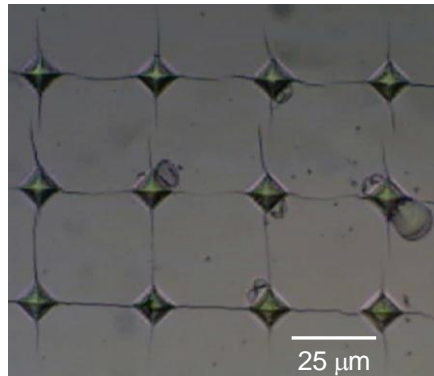


Figura 99. Imagen óptica del patrón de indentaciones realizado sobre Si antes del crecimiento de nanohilos.

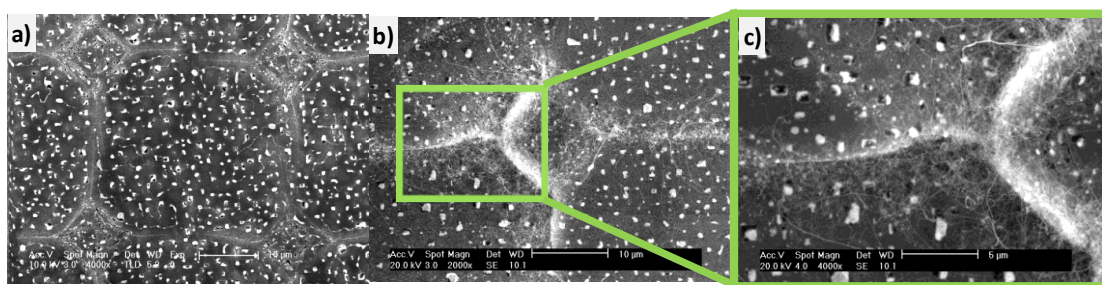


Figura 100. Imágenes FESEM del crecimiento de nanohilos de silicio a) en 4 indentaciones equidistantes, b) en una indentación y c) zoom del borde de la indentación.

Otro tipo de defectos estructurales provocados fueron las fotolitografías en forma cuadrada (Figura 101) [8]. Se realizaron máscaras cuadradas (250 μm de lado) de óxido de silicio crecido térmicamente (300 nm de espesor) sobre el sustrato de silicio. Se depositó oro sobre estas muestras y se realizó la síntesis. El crecimiento de nanohilos en estos sustratos se observa únicamente en los bordes de las máscaras cuadradas de óxido de silicio (Figura 102). La razón se encuentra en que estos bordes de las mesetas se sobreexpusieron al ataque químico que elimina el óxido de silicio no protegido tras la fotolitografía, presentando pequeñas cavidades (Figura 101b), donde el oro se transforma en nanopartículas y da lugar a los nanohilos de silicio. Esta observación experimental nos llevó a crear nuevos patrones para generar una mayor cantidad de defectos sobre esta muestra fotolitografiada.

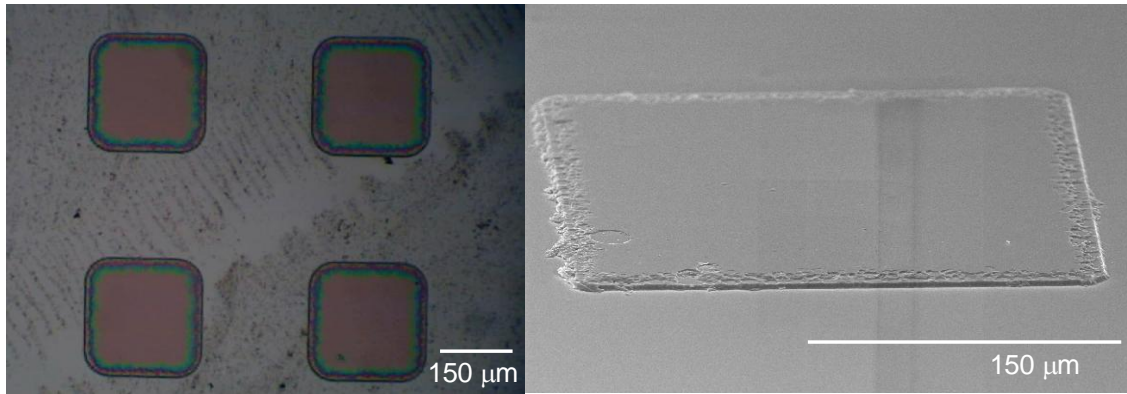


Figura 101. a) Imagen óptica y b) imagen FESEM del patrón de Si fotolitografiado cuadrado antes del crecimiento de nanohilos.

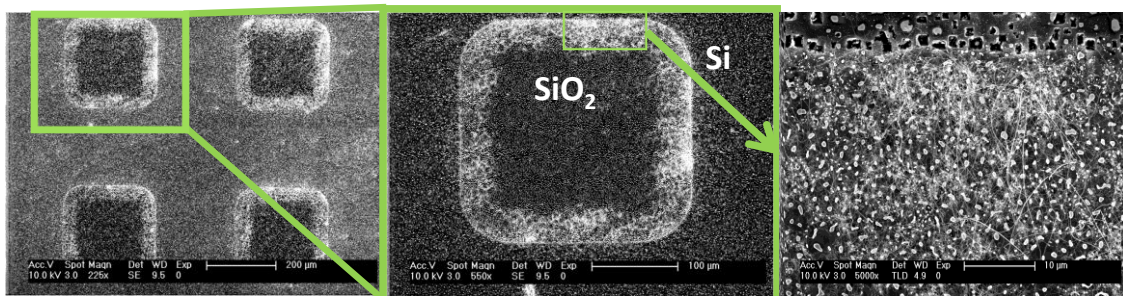


Figura 102. Imágenes FESEM del crecimiento de nanohilos de silicio a) en 4 fotolitografías cuadradas, b) en un cuadrado y c) zoom del borde del cuadrado.

Para incrementar los defectos estructurales, se sometieron estas muestras fotolitografiadas a un ataque químico estándar a base de hidróxido potásico [9]. La máscara de óxido de silicio no se ve afectada por el ataque (Figura 103), protegiendo la región del silicio recubierta por la máscara; sin embargo, en el resto de la superficie de la muestra, el ataque químico provoca la formación de estructuras piramidales. Además, este ataque erosiona la superficie del silicio no protegida por las mesetas de SiO_2 dando como resultado un aumento del espesor de dicha meseta. Aparentemente la meseta aumenta en altura ($\approx 20 \mu\text{m}$), cuando en realidad es el resto del silicio el que disminuye de espesor. Por lo tanto, las mesetas están formadas por una región superficial de 300 nm de espesor de SiO_2 y el resto de su volumen ($20 \mu\text{m}$) por silicio metálico.

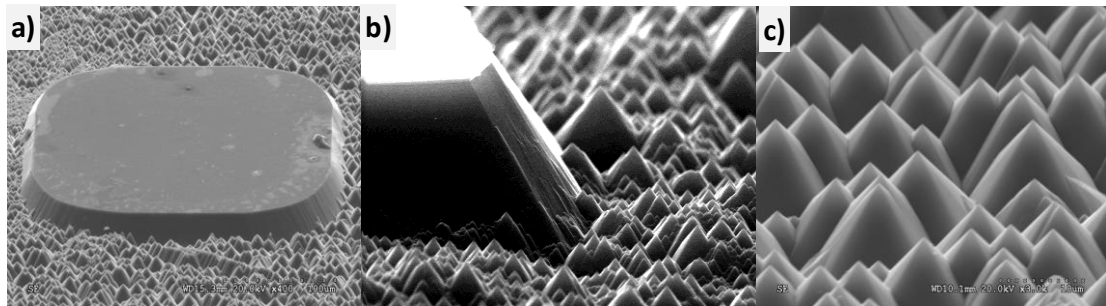


Figura 103. Imágenes FESEM después del tratamiento químico con KOH de una fotolitografía de Si: a) una meseta de 20 µm de altura, b) zoom del borde de una meseta y c) zoom en la zona de las pirámides.

Después de la síntesis CVD de nanohilos, se observa una gran cantidad de ellos crecidos tanto en las regiones cubiertas por las pirámides como en los bordes de las mesetas (Figura 104). Por el contrario, sobre las mesetas de SiO₂ (igual que en el caso anterior) no se observó crecimiento alguno.

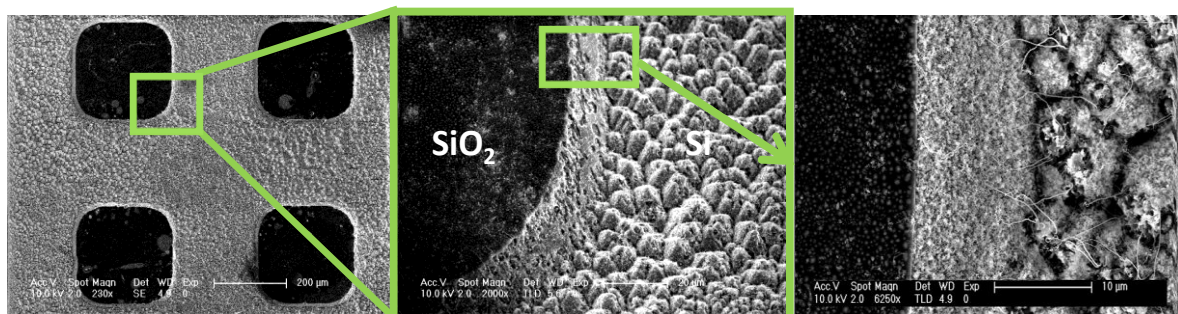


Figura 104. Imágenes FESEM del crecimiento de nanohilos en las muestras fotolitografiadas de Si y atacadas químicamente.

Tras este estudio completo de la morfología y defectos de los sustratos, se ha demostrado que sobre las superficies lisas de silicio y de óxido de silicio no existe crecimiento de nanohilos, ya que el oro se disgrega en forma de micropartículas que no pueden catalizar la síntesis de nanohilos. Sin embargo, en las regiones de las muestras donde existen cavidades, tales como el borde del sustrato, la cara rugosa, los bordes de las fotolitografías y las paredes de las pirámides tras el tratamiento térmico (Figura 105) sí existe crecimiento de nanohilos, porque el oro se dispone en nanopartículas catalíticas en estas cavidades.

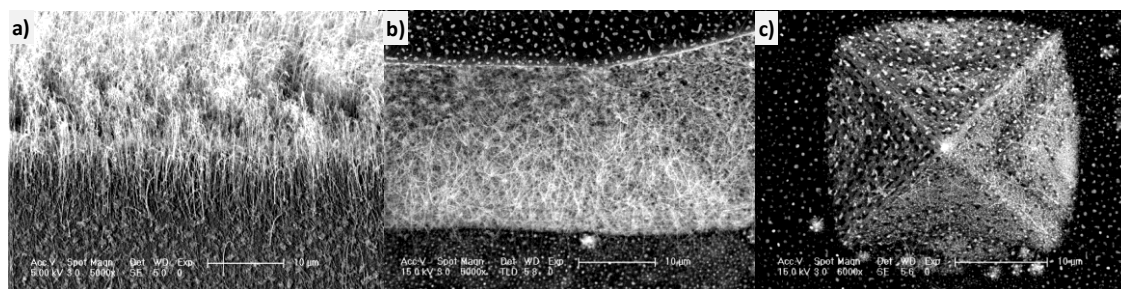


Figura 105. Imágenes FESEM del crecimiento de nanohilos de silicio en las regiones de las muestras de silicio que presentan rugosidades, defectos o cavidades, a) borde del sustrato, b) borde de una fotolitografía y c) paredes de una pirámide.

9.2.2. Recubrimiento del sustrato.

Teniendo en cuenta nuestra experiencia previa en la síntesis de nanotubos de carbono sobre sustratos de nitruro de titanio, donde este material favorecía la verticalidad y pureza de los mismos, se realizaron diferentes síntesis con muestras de silicio con TiN depositado por “sputtering”. La deposición de un recubrimiento de TiN sobre la muestra de silicio, modifica su superficie y puede favorecer la formación de nanopartículas del catalizador. Para estudiar este factor, se han sintetizado nanohilos de silicio sobre diferentes muestras de silicio recubiertas por TiN.

Para analizar el papel del recubrimiento de TiN sobre silicio, se depositaron parcialmente 200 nm de TiN sobre sustratos de silicio. Tras depositar oro sobre esta muestra, se realizó un tratamiento térmico equivalente al del crecimiento de nanohilos pero sin el paso de las corrientes de gases Ar e H₂. El resultado mostró claramente el distinto comportamiento de las dos superficies (Si y TiN) para la formación de las nanopartículas de oro. Como se puede observar en la Figura 106, en la región de TiN el tamaño de las partículas de oro es nanométrico y por ello en esa región sería posible el crecimiento de nanohilos. Por el contrario, en la región de silicio las partículas de oro son de un tamaño mucho mayor, lo cual evita el crecimiento de los nanohilos de silicio.

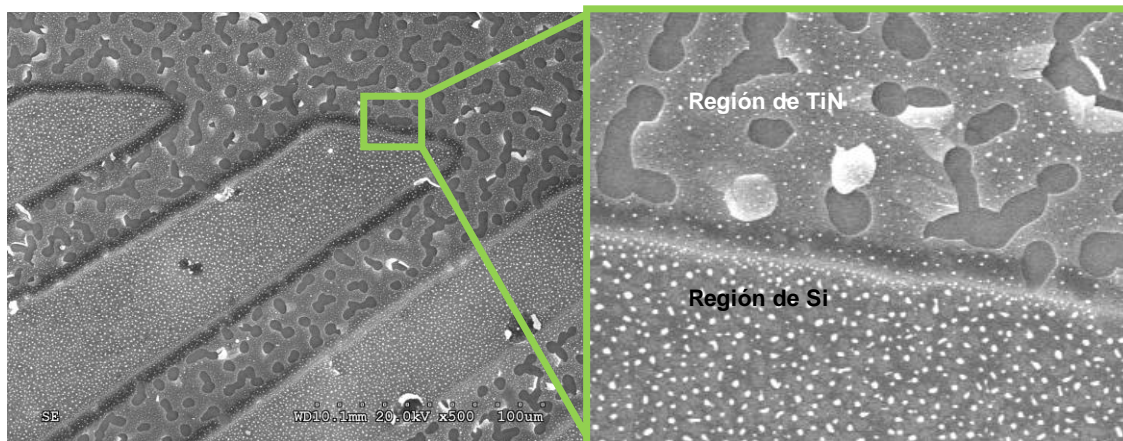


Figura 106. Imágenes FESEM de la morfología de las partículas de oro sobre las dos regiones TiN y silicio.

Tras este análisis del catalizador, los sustratos de silicio fueron recubiertos completamente por una lámina delgada de 200 nm de TiN. Tras depositar el catalizador (oro), se llevó a cabo el proceso CVD para el crecimiento de nanohilos. Como resultado (Figura 107) se observa que en estos sustratos existe un crecimiento abundante de nanohilos de silicio, que además se disponen verticalmente alineados por toda la superficie recubierta por TiN. Debido a la temperatura, los vapores de silicio generados a lo largo del proceso producen burbujas por debajo de la superficie del TiN. Cuando la cantidad de gas acumulado es excesiva, la burbuja estalla dando lugar a estructuras tipo cráter sobre toda la superficie de la muestra. Cabe indicar que al realizar el mismo procedimiento CVD sin el catalizador de oro, también se generan estas estructuras tipo cráter.

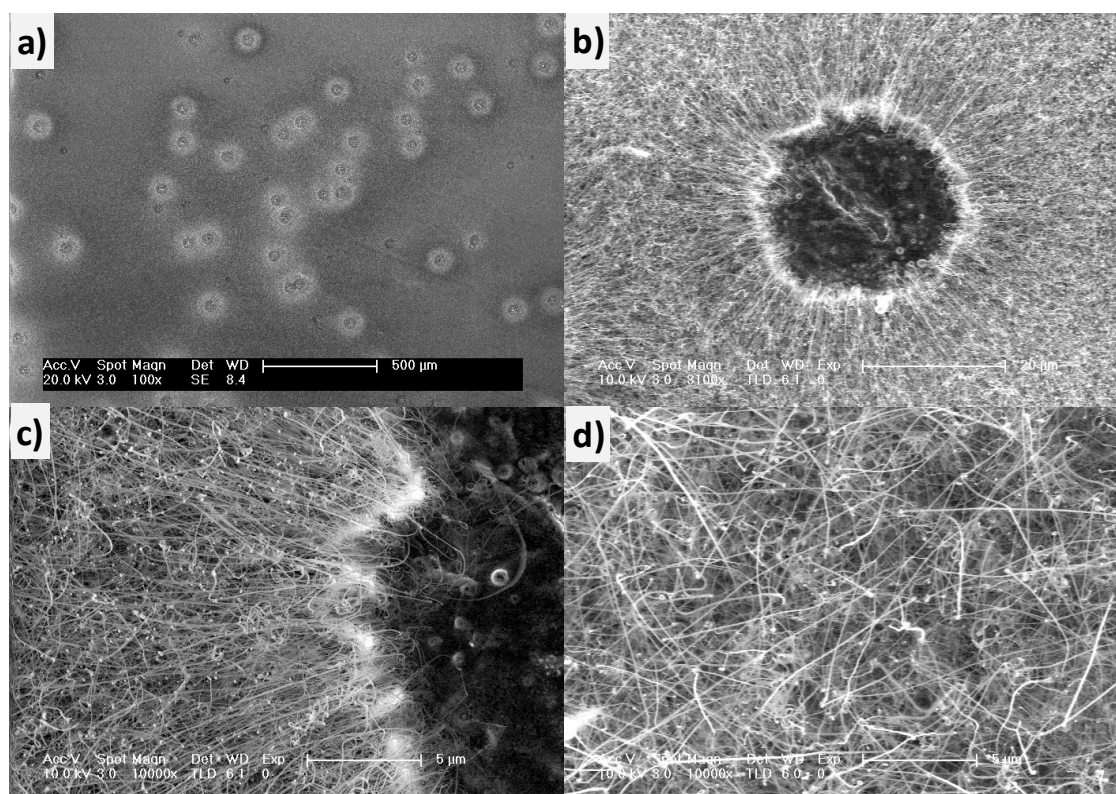


Figura 107. Imágenes FESEM del crecimiento de nanohilos de silicio sobre TiN/Si a) cráteres en la superficie de la muestra, b) y c) crecimiento vertical de nanohilos de silicio (vista lateral) y d) vista superior del crecimiento vertical.

9.2.3. Confinamiento espacial de nanohilos de silicio.

Habiendo delimitado perfectamente los sustratos adecuados para promover o inhibir el crecimiento de nanohilos de silicio, se diseñaron superficies donde se depositó oro en determinadas áreas a través de máscaras. Por una parte, sobre sustratos de silicio recubiertos completamente por 200 nm de TiN se depositó parcialmente oro. La deposición de oro se realizó a través de una máscara con un patrón circular micrométrico. Posteriormente se realizó el procedimiento CVD para el crecimiento de nanohilos de silicio. Se obtuvieron estructuras organizadas con crecimiento vertical de nanohilos de silicio, únicamente en las regiones donde existía oro (Figura 108).

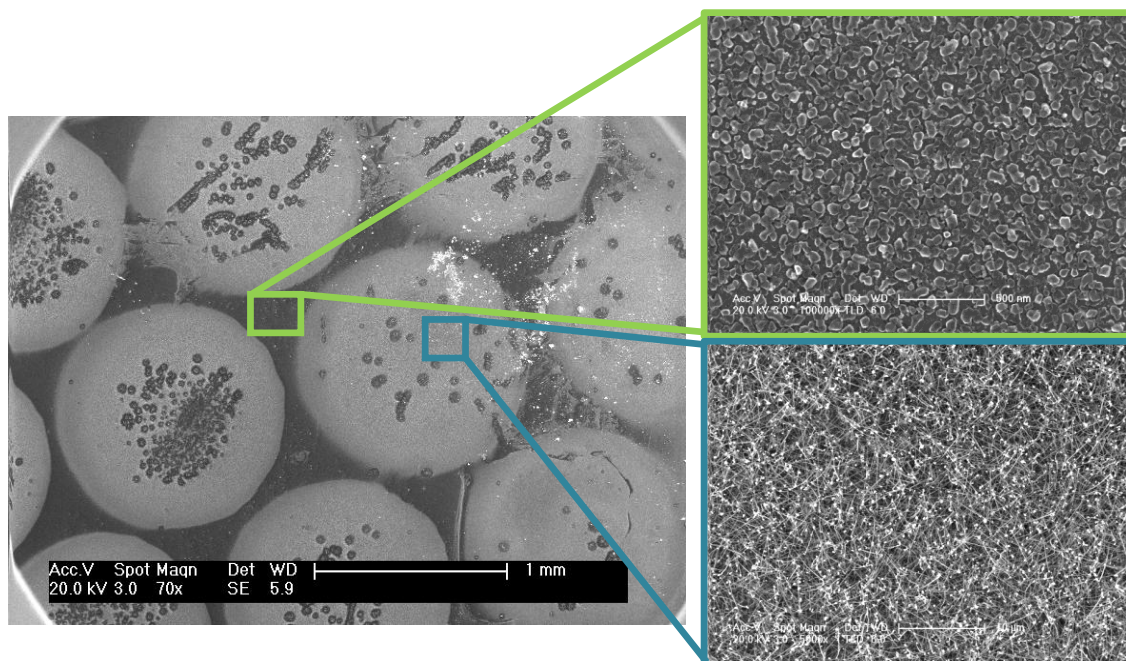


Figura 108. Imágenes FESEM del crecimiento de nanohilos de silicio sobre el patrón circular de oro+TiN/Si, y la completa ausencia de nanohilos en las intersecciones donde el TiN/Si no se encuentra recubierto por el oro catalizador.

Por otra parte, se estudiaron los sustratos de silicio recubiertos parcialmente por oro. Sobre un sustrato de silicio se depositó el oro a través de las mismas máscaras con patrones circulares micrométricos y se realizó la síntesis de nanohilos. Como cabía esperar tras los experimentos previos realizados, sobre las superficies lisas de silicio en forma de círculos recubiertas de oro, no se forman nanopartículas del catalizador y no se observaron nanohilos de silicio. Sin embargo, en los contornos circulares, donde existe un pequeño escalón entre el oro (de la zona circular recubierta) y el silicio (zona no recubierta por oro), aparece una gran densidad de nanohilos de silicio (Figura 109).

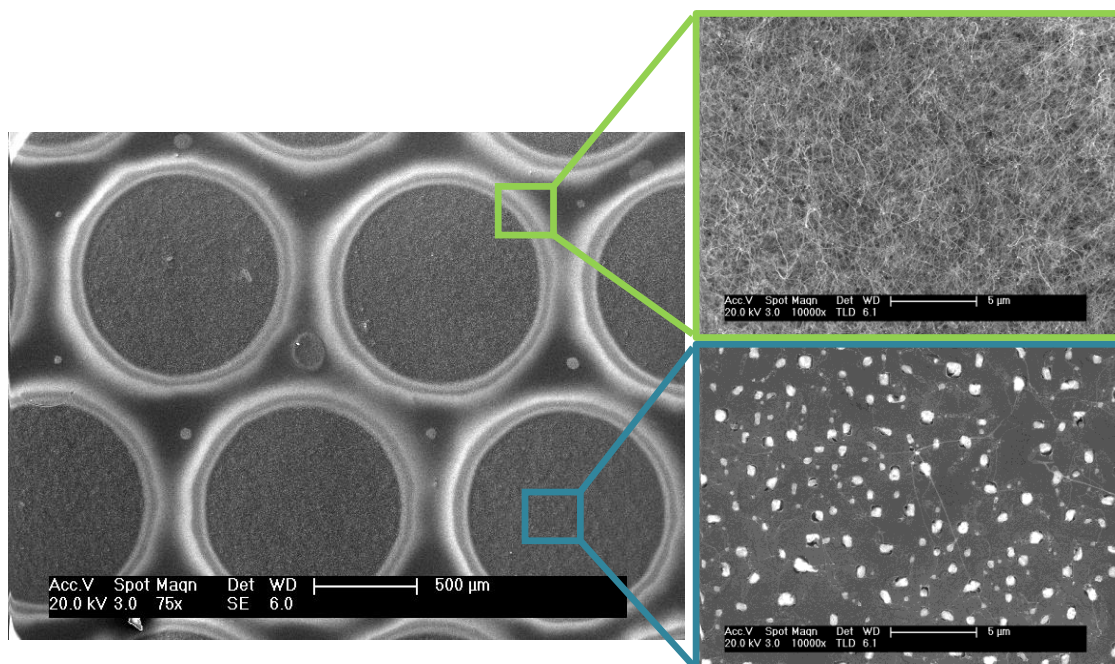


Figura 109. Imágenes FESEM del crecimiento de nanohilos de silicio sobre una muestra de silicio en los bordes del patrón de oro, y la completa ausencia de nanohilos en el resto de la muestra.

Utilizando el procedimiento descrito para la deposición del catalizador, se ha logrado confinar el crecimiento de nanohilos de silicio en regiones predeterminadas de una manera muy sencilla. Este método no requiere la transferencia de los nanohilos a un soporte diferente del sustrato del crecimiento, sino que se delimita fácilmente la superficie de los sustratos donde crecerán los nanohilos de silicio. Por estas razones, dispositivos basados en esta síntesis de nanohilos de Si pueden ser útiles para la fabricación de nanodispositivos eléctricos o sensores.

9.2.4. Resultados de los nanohilos crecidos

Se ha realizado una caracterización completa de los nanohilos sintetizados. Se han utilizado las técnicas TEM-EDX, XPS y RX.

En el análisis por microscopía electrónica de transmisión, se pudieron observar las partículas de oro que recorrían todo el nanohilo (Figura 110). Este hecho se debe a que a

medida que el nanohilo va creciendo, parte de la aleación oro-silicio se queda anclada a la superficie del sustrato mientras que la otra parte permanece en la punta del nanohilo.

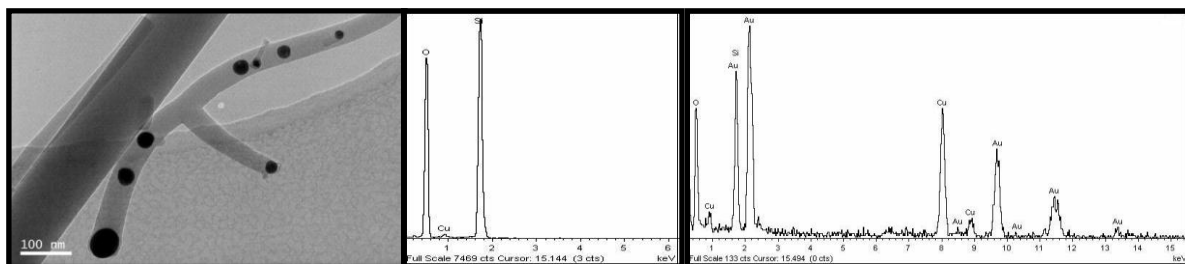


Figura 110. Imagen TEM de los nanohilos de silicio. Análisis EDX de los nanohilos y de las partículas de oro.

Por otra parte, los análisis EDX nos confirman tanto la existencia de una coraza de óxido de silicio en los nanohilos como que las partículas están compuestas por oro. Se observa un pico de cobre proveniente del soporte de la muestra.

La caracterización XPS (Figura 111) nos indica también la presencia de tres compuestos de silicio correspondientes a: silicio metálico (99.4 eV), silicio oxidado (103.3 eV) y un tercer compuesto probablemente debido a la aleación con el oro (102 eV). En el espectro correspondiente al oxígeno se observan dos componentes una del SiO_2 y la otra del oxígeno no ligado, procedente de la contaminación superficial.

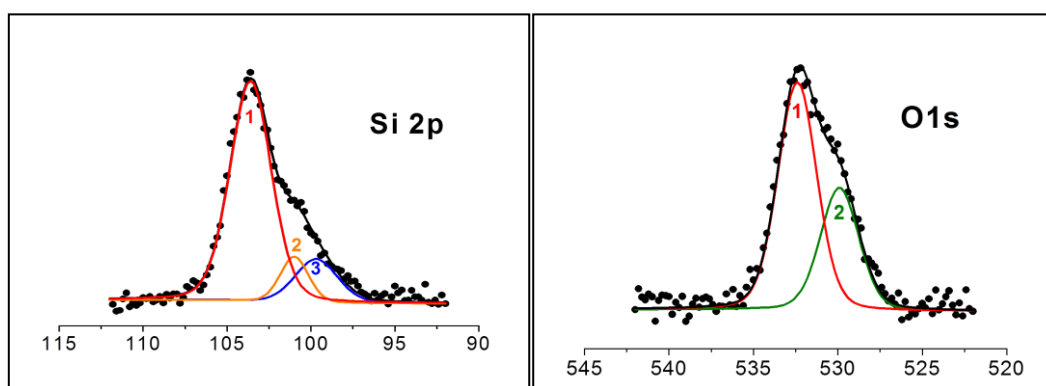


Figura 111. Espectros de XPS del Si 2p y del O 1s de los nanohilos de silicio.

La caracterización por Rayos X (Figura 112) nos indica la cristalinidad de los nanohilos sintetizados por este procedimiento.

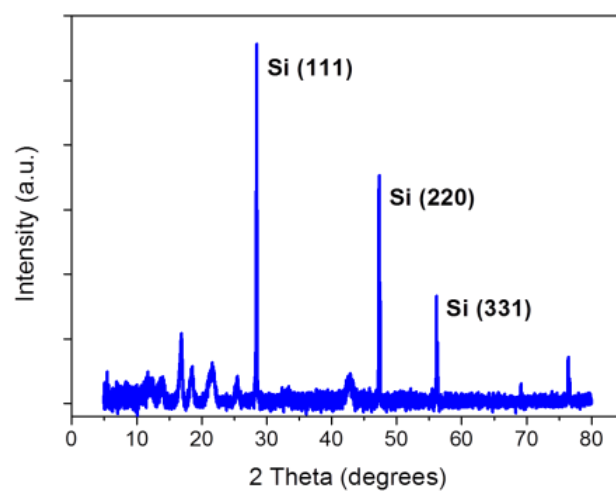


Figura 112. Espectro de Rayos X de los nanohilos de silicio.

9.3. Conclusiones

- Se han sintetizado nanohilos de silicio compuestos por una coraza de óxido y un corazón de silicio metálico mediante un proceso que emplea el mismo sistema CVD empleado para la síntesis de nanotubos de carbono.
- Este proceso de síntesis está compuesto por varios factores, dos de ellos imprescindibles: el uso de oro como catalizador y una temperatura de reacción de 900°C.
- Los defectos estructurales nativos de los sustratos (bordes, defectos y rugosidades) favorecen la formación de nanopartículas del catalizador y por lo tanto provocan un mayor crecimiento de nanohilos.
- Por una parte, hemos modificado la superficie de la muestra (microindentaciones y fotolitografías) para generar crecimiento de nanohilos en las regiones seleccionadas.
- Por otra parte, para favorecer un mayor crecimiento de nanohilos, generando mayor cantidad de nanopartículas metálicas se han empleado distintos recubrimientos sobre el silicio, obteniendo una gran densidad de nanohilos de silicio verticalmente alineados.
- Finalmente, depositando de una manera fácil el oro catalizador sobre sustratos de Si y TiN/Si, se ha confinado el crecimiento de los nanohilos en zonas específicas.

9.4. Bibliografía

- 1.- Kim, JS; Byun, D; Lee, JK. "*Effect of Hydrogen Plasma Pretreatment on the Growth of Silicon Nanowires and Their Employment as the Anode Material of Lithium Secondary Batteries*". JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY 12, 2; 1429-1433. **2012**.
- 2.- Damiana L. ; Mikhael B. ; Laetitia P. ; Johann M. ; Silke C. "*Ordered arrays of epitaxial silicon nanowires produced by nanosphere lithography and chemical vapor deposition*". Journal of Crystal Growth 312, (2010) 2887–2891
- 3.- Francisco Márquez, Carmen Morant, Vicente López, Félix Zamora, Teresa Campo and Eduardo Elizalde. "An alternative route for the synthesis of silicon nanowires via porous anodic alumina masks". Nanoscale Research Letters 6:495. **2011**.
- 4.- Yuan Yaoa; Fanghua Lib; Shuit-Tong Lee. "*Oriented silicon nanowires on silicon substrates from oxide-assisted growth and gold catalysts*". Chemical Physics Lett. 406, 4–6; 381–385. **2005**.
- 5.- C. M. Lieber, "*One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics & applications*". Solid State Communications, vol. 107, pp. 607-616, **1998**.
- 6.- R.S. Wagner, C. Doherty, W. Ellis "*Vapor-Liquid-solid mechanism of crystal growth*". Journal of Metals. 16, 761. **1964**.
- 7.- S. M. Prokesa & Stephen Arnold. "*Stress-driven formation of Si nanowires*". Applied Physics Lett. 86, 193105. **2005**.
- 8.- Gollub, AH; Carvalho, DO; Rehder, G; Alayo, MI. "Development of micro-incandescence light sources on silicon substrate". MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY XV; Proceedings of SPIE 7590. **2010**.

9.- Jovic, V.; Lamovec, J.; Popovic, M “Investigation of silicon anisotropic etching in alkaline solutions with propanol addition”. 2008 26th International Conference on Microelectronics: 385-8. **2008**.

Parte V

10. Capítulo 10

Conclusiones generales

Se han fabricado membranas nanoporosas por oxidación anódica de discos de aluminio. Las membranas obtenidas poseen estructura regular hexagonal, con diámetros de poro de 60 nm y distancias entre ellos de 100 nm. Empleando dichas membranas como plantillas para la deposición de un catalizador de hierro metálico sobre silicio, se han sintetizado nanotubos de carbono. Para la síntesis de estos nanotubos se ha empleado la técnica CVD y la fuente de carbono necesaria para la síntesis ha sido el etileno.

Además, se han crecido membranas de alúmina directamente sobre sustratos de Si, aunque la regularidad y porosidad de estas membranas no es adecuada para la síntesis de nanotubos. Finalmente, se han sintetizado membranas metálicas de hierro y zirconio

de diferentes espesores para formar bimembranas de estos mismos materiales, donde se mantiene la estructura nanoporosa hexagonal. Se ha determinado que para los distintos metales, el mecanismo de deposición sobre la membrana de alúmina es diferente.

Adaptando el método de síntesis de nanotubos de carbono empleado anteriormente (CVD) se han obtenido nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) verticalmente alineados (VA) sobre sustratos de silicio y cuarzo, empleando el proceso de “Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition” (ACCVD). Los catalizadores de la síntesis han sido disoluciones de acetatos de Co y Mo, depositadas sobre los sustratos por el método de “dip coating”. El proceso ACCVD seguido supone un método simple y económico para la producción de SWNT de alta calidad. Los nanotubos así obtenidos se encuentran organizados en pequeños agregados homogéneos, de 30 nm de diámetro formados por la asociación de no más de 20 unidades. Se han conseguido eliminar los restos de carbono amorfo de estos agregados mediante un tratamiento suave en ultrasonidos en una disolución de alcoholes.. Los SWNT sintetizados presentan una muy alta pureza y 1.3 nm de diámetro.

Mediante el método de síntesis ya descrito ACCVD (y con los catalizadores de Co y Mo), se han obtenido VA-SWNT espacialmente confinados en estructuras nano y micrométricas. Se ha obtenido este confinamiento espacial, gracias a una síntesis preferencial en regiones de SiO₂ frente a las regiones de TiN. La caracterización química de ambas regiones y el estudio morfológico y estructural de los nanotubos crecidos, revela que la deposición del catalizador en una u otra región depende de la naturaleza química del sustrato; además, la efectividad del catalizador está directamente relacionada con el tamaño de la partícula catalítica depositada sobre dicho sustrato.

Gracias al análisis de energías libres superficiales que se ha realizado en el capítulo 7, hemos conseguido poder escoger la superficie sobre la cual queremos sintetizar los SWNT. Se han obtenido estructuras micrométricas con áreas bien definidas entre el silicio limpio y el TiN. Sobre estos sustratos se han sintetizado nanotubos de carbono mediante el método ACCVD, empleando los metales molibdeno y cobalto como catalizadores. El crecimiento de nanotubos ha resultado espacialmente confinado exclusivamente en las regiones conductoras de TiN, produciéndose además un crecimiento de los nanotubos verticalmente alineados, muy adecuado para la emisión electrónica. La calidad de los nanotubos ha sido analizada mediante espectroscopía Raman deduciendo una alta pureza y completa ausencia de defectos en ellos. Finalmente, el diámetro medio calculado también a partir de esta técnica es de 1,32 nm, lo cual indica la presencia de una pared única en los nanotubos obtenidos.

Se han realizado medidas de emisión electrónica de los nanotubos sintetizados. Los resultados de las medidas concuerdan e incluso mejoran los obtenidos por otros autores en la bibliografía. Además, se han empleado los nanotubos y otras estructuras en base carbono para mejorar la adherencia de una cola con base almidón. Esta aplicación ha llevado a la publicación de una patente en colaboración con la empresa implicada. También se han utilizado los nanotubos de carbono para la obtención de películas transparentes y conductoras, como posibles sustitutos de materiales de mayor coste como el ITO.

Se han sintetizado nanohilos de silicio, con la finalidad de emplearlos como materiales de características complementarias a las de los nanotubos de carbono. Estos nanohilos están compuestos por una coraza de óxido y un núcleo de silicio metálico. El proceso de síntesis empleado comprende varios factores, dos de ellos imprescindibles: el catalizador de oro en forma de nanopartículas y una temperatura de 900°C. Los defectos estructurales nativos de los sustratos (bordes, defectos y rugosidades) favorecen la formación de nanopartículas del catalizador y por lo tanto provocan un abundante crecimiento de nanohilos. Para generar el crecimiento de nanohilos espacialmente confinados y en las regiones seleccionadas, se ha modificado la superficie de las muestras mediante nano, microindentaciones y fotolitografías. Con la finalidad de acrecentar el crecimiento de nanohilos, generando mayor cantidad de nanopartículas metálicas, se ha depositado por bombardeo de iones una película delgada de TiN, este recubrimiento ha favorecido la formación de nanopartículas de oro, obteniendo también bosques de nanohilos de silicio verticalmente alineados y patrones microestructurados con crecimiento selectivo de estos nanohilos. Finalmente, depositando selectivamente el oro catalizador de una manera fácil sobre sustratos de Si y TiN/Si, se ha confinado el crecimiento de los nanohilos en zonas específicas. Estos nanohilos pueden ser empleados como material receptor de los iones litio en baterías de ión litio gracias al aumento del área específica por su tamaño y forma.

1. **Publicación:** J. Nanoscience and Nanotechnology, 10, 1115-1119, 2009
Título: Ordered Metal Nanotube arrays fabricated by PVD
Autores: F. Marquez, C. Morant, **T. Campo**, J.M. Sanz, E.Elizalde

2. **Publicación:** Thin Solid Films 518 6799–6803, 2010
Título: Niobium and Hafnium grown on porous membranes.
Autores: C. Morant, F. Marquez, **T. Campo**, J.M. Sanz, E. Elizalde

3. **Publicación:** Soft Nanoscience Letters, 1, 25-32, 2011
Título: Synthesis and characterization of monodisperse magnetite hollow microspheres
Autores: F. Márquez, **T. Campo**, R. Roque-Malherbe, M. Cotto, R. Polanco, J.M. Sanz, E. Elizalde, P. Fierro, C. Morant.

4. **Publicación:** Nanoscale Research Letters, 6:495, 2011
Título: An alternative route for the synthesis of Silicon Nanowires via porous anodic alumina masks
Autores: F. Márquez, C. Morant, V. López, F. Zamora, **T. Campo**, E. Elizalde

5. **Publicación:** Nanoscale Research Letters, 7: 210, 2012
Título: Preparation of Hollow Magnetite Microspheres and their Applications as Drugs Carriers
Autores: F. Márquez, G.M. Herrera, **T. Campo**, M. Cotto, J. Ducongé, J.M. Sanz, E. Elizalde, O. Perales, C. Morant.

6. **Publicación:** Thin Solid Films 520; 16: 5232-5238 2012
Título: Mo-Co catalyst nanoparticles: Comparative Study between TiN and Si Surfaces for Single-Walled Carbon Nanotube Growth
Autores: C. Morant, **T. Campo**, F. Márquez, C. Domingo, J.M. Sanz, E. Elizalde.

7. **Publicación:** Catalysis Communications (in press)
Título: High Catalytic Activity of CuO Nanorods Synthesized by Hydrothermal Approach
Autores: C F. Márquez, M. Cotto, C. Bonilla, J. Ducongé, **T. Campo**, E. Elizalde and C. Morant.

8. **Patente:** P-201231277, “Composición adhesiva, método de obtención y su uso en la fabricación de productos”.